

TESIS DE MAESTRÍA EN CIENCIAS FÍSICAS

**TERMODINÁMICA, ESTRUCTURA Y MAGNETISMO
DE NANOCRISTALES DE VÓRTICES**

Joaquín R. Puig
Maestrando

Dra. Y. Fasano
Director

Miembros del Jurado

Dr. A. Butera

Dr. J. Guimpel

Dr. E. Ferrero

19 de Diciembre de 2018

Bajas Temperaturas – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A Bautista, Lautaro y Nahuel

Índice de contenidos

Índice de contenidos	v
Índice de figuras	vii
Resumen	xiii
Abstract	xv
1. Introducción	1
2. Técnicas experimentales	13
2.1. Fabricación de muestras	13
2.2. Magnetometría Hall Local	19
2.2.1. Magnetometría Hall ac	20
2.3. Decoración magnética	23
3. Diagrama de fases y salto de entropía de la materia de vórtices nano- cristalina	27
4. Propiedades estructurales de cuboides de Bi-2212 micrométricos	37
4.1. Efectos de reducción de tamaño en cuboides	38
4.2. Superconductividad en secciones delgadas	43
5. Conclusiones	49
Bibliografía	51
Agradecimientos	55

Índice de figuras

1.1.	Diagrama de fases representativos de superconductores de tipo I y II. El diagrama de fases de los SC de tipo I está compuesto por dos fases, normal y Meissner, separadas por la línea $H_c(T)$. En los SC de tipo II existe una fase intermedia con propiedades superconductoras y penetración del flujo magnético en forma de tubos de flujo cuantizado, la fase mixta. Esta fase está separada de la Meissner por la línea $H_{c1}(T)$ y de la fase normal por la línea $H_{c2}(T)$	2
1.2.	Los vórtices en el Bi-2212 están formados por un apilamiento de vórtices panqueque. Los vórtices panqueques estan formados por corrientes planares que circulan entre los planos de CuO.	3
1.3.	Diagrama de fases típico de la materia de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica. El estado de vidrio de Bragg se caracteriza por ser altamente ordenado con ejes de simetría de orden seis. El estado de vidrio de vórtices corresponde a un estado líquido desordenado con tiempos de relajación muy altos, como los de un vidrio. La simetría de orden 6 se ve distorsionada pudiendo destruirse completamente para algunos valores de H - T . El estado de líquido de vórtices se caracteriza por desdibujarse el concepto de vórtice individual, se puede interpretar como un estado donde los vórtices se encuentran enredados dentro del sustrato.	4
1.4.	Dependencia de la energía de línea E de un vórtice, normalizada respecto de la energía de línea de un vórtice aislado ϵ , a una distancia x de la superficie, normalizada por la longitud de penetración λ . Los resultados corresponden a simulaciones con $\lambda = 10\xi$. La curva de $H = 0$ corresponde a un sistema donde no hay campo externo y por lo tanto la única contribución a la energía asociada a la barrera está dada por el término del vórtice imagen.	5

1.5. Curvas de temperatura de fusión, T_f , respecto del valor de <i>bulk</i> , T_b vs tamaño del sistema donde se observa la existencia de <i>melting point depression</i> . Los sistemas corresponden a nanocristales de Au[1] y nanocristales semiconductores[2].	9
1.6. Suponiendo que la materia de vórtices responde a la misma funcionalidad que los sistemas trabajados en las referencias [2] y [1] se calcularon los espesores necesarios para observar <i>melting point depression</i> en discos superconductores de Bi-2212 de 10 μm de diámetro, con un campo de 5 G.	10
2.1. Esquema de los procesos intermedios de microfabricación de las muestras. En el texto se detallan los diferentes pasos a-f. El esquema no se encuentra a escala, como se menciona en el texto el portamuestra de Si tiene un área de aproximadamente 1 cm^2 mientras que el área de la muestra inicialmente es de 1 mm^2	14
2.2. Litografía óptica realizada sobre un cristal de Bi-2212. La región más oscura corresponde a la muestra superconductora, la región clara corresponde al portamuestras de Si. Los discos que se observan son el resultado de aplicar el proceso litográfico a una capa de resina.	15
2.3. Etching realizado sobre cristales de Bi-2212 con patrones de resina circulares. Se muestran resultados del etching para distintos tiempos de exposición:(a) 3 horas,(b) 7 horas,(c) 9 horas y (d) exposición en 2 etapas de 3 horas cada una.	16
2.4. Imágenes tomadas en SEM de los discos fabricados.	18
2.5. Imágenes tomadas en SEM en modo de bajo vacío de la muestra estudiada con Magnetometría Hall (Sección 3)	18
2.6. Arreglo de sondas utilizado para la técnica de magnetometría Hall local. En el chip utilizado se encuentran (de izquierda a derecha) la sonda de detección rodeada por la bobina de excitación, un meandro de Au utilizado para medición de temperatura y la sonda de referencia.	19
2.7. Esquema de la curva M vs H para un superconductor de tipo II en el límite de κ muy grande.	20
2.8. En una medición dc la transición de fase se observa como un salto en B del orden de las décimas de Gauss. Por otro lado, utilizando una técnica diferencial (ac) que nos permita observar la derivada de B , es decir, una señal proporcional a la susceptibilidad magnética, la transición de primer orden se observa como un "pico paramagnético".	21
2.9. Esquema del sistema de medición ac descrito en el texto.	21

2.10. Decoración magnética de una muestra macroscópica de Bi-2212. Los puntos grises corresponden a los cúmulos de Fe que se depositaron decorando las posiciones de los vórtices.	23
2.11. Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar las decoraciones magnéticas.	24
3.1. Curvas de transmitividad vs temperatura. La curva negra corresponde a medir la temperatura con el termómetro incorporado en el chip. La curva roja corresponde a medir la temperatura con un termómetro en el portamuestra pero fuera del chip. En el <i>insert</i> se muestra un acercamiento a la curva donde se observa que el comportamiento histerético observado con un termómetro externo es en realidad un desacople térmico entre el termómetro y la muestra.	28
3.2. Curvas <i>zero field cooling</i> y <i>field cooling</i> de transmitividad a distintos valores de campo aplicado. En línea de trazos se marcó la línea $T'=1$ correspondiente al valor de saturación del estado normal en que el campo penetra completamente la muestra.	28
3.3. Detalle de los picos paramagnéticos de la figura 3.2	29
3.4. Curvas de transmitividad vs temperatura superpuestas con curvas de $ T_{h3} $ vs temperatura. En la parte superior se encuentran las curvas de transmitividad. En la parte inferior se encuentran las curvas de $ T_{h3} $. Las curvas de $ T_{h3} $ evidencian comportamientos no lineales en la susceptibilidad, relacionados con la línea de irreversibilidad H_{IRR} . [3]	29
3.5. Curvas de transmitividad vs temperatura para distintos valores de frecuencia y excitación AC. No se observa variación en la posición en temperatura de los picos con la frecuencia ni el módulo de la excitación. . .	30
3.6. Curva típica de transmitividad vs campo aplicado. En negro se grafica la línea $T'=1$ correspondiente al valor de saturación del estado normal.	30
3.7. Curvas de transmitividad vs campo aplicado para distintos valores de frecuencia y módulo de la excitación. Se observa que más allá del ruido las curvas se superponen indicando que no hay dependencia de la posición y la altura del pico con estos parámetros.	30
3.8. Diagrama de fases de la muestra microscópica medida en esta tesis (figura 2.5). Con cuadrados negros llenos se grafican los valores de H_{FOT} obtenidos de ciclos de transmitividad vs temperatura. Con cuadrados rojos llenos se grafican los valores de H_{FOT} obtenidos a partir de ciclos de transmitividad vs campo aplicado. Con cuadrados negros vacíos se grafican los valores de H_{IRR} obtenidos a partir de mediciones de $ T_{h3} $ vs temperatura.	31

3.9. Línea de transición de primer orden de discos micrométricos (círculos llenos) y muestras macroscópicas (círculos vacíos).[4]	31
3.10. Salto de entropía normalizado por el salto de entropía a campo nulo. En negro se presentan los datos de muestras macroscópicas. En color se presentan datos de discos microscópicos.[4]	32
4.1. Esquema de corrientes Meissner (rojo) y corriente Meissner anómala (azul).Mientras que la corriente Meissner decae en una distancia del orden de λ , la corriente Meissner anómala, asociada a la creación de estados ligados de Andreev superficiales, decae en una distancia del orden de ξ .	37
4.2. De izquierda a derecha se muestran imagenes tomadas con SEM de decoraciones magnéticas, la triangulación de Delaunay asociada a las posiciones de los vórtices y la transformada de Fourier asociada a la red de vórtices. Las muestras son cuboides con las direcciones antinodales paralelas a los bordes de la muestra. Se esquematizan las direcciones nodales y antinodales del parámetro de orden superconductor en color verde.	39
4.3. De izquierda a derecha se muestran imagenes tomadas con SEM de decoraciones magnéticas, la triangulación de Delaunay asociada a las posiciones de los vórtices y la transformada de Fourier asociada a la red de vórtices. Las muestras son cuboides con las direcciones nodales paralelas a los bordes de la muestra. Se esquematizan las direcciones nodales y antinodales del parámetro de orden superconductor en color verde.	40
4.4. Energías de interacción por unidad de línea por vórtice de las muestras antinodales decoradas de la imagen 4.2.Los mapas de energía se encuentran normalizados respecto de su valor medio de energía de interacción.	41
4.5. Energías de interacción por unidad de línea por vórtice de las muestras nodales decoradas de la imagen 4.3.Los mapas de energía se encuentran normalizados respecto de su valor medio de energía de interacción.	42
4.6. Histograma de energía de interacción de cuboides antinodales y nodales separado por su distancia al borde.	43
4.7. Histograma de energías de interacción por vórtice. Las líneas de trazo corresponden al valor medio de la energía de interacción correspondiente a muestras macroscópicas para el respectivo campo aplicado.	44
4.8. Coeficiente de confinamiento de las muestras decoradas (Figs. 4.2 y 4.3). Los círculos llenos corresponden a muestras decoradas anteriormente[5] y los círculos vacíos a las muestras decoradas en esta tesis.	45

4.9. Densidad de defectos en función de la inducción magnética. En negro se muestran valores correspondientes a muestras macroscópicas de Bi-2212. Los cuadrados rojos llenos corresponden a muestras antinodales decoradas anteriormente en el grupo.[5] Los cuadrados rojos abiertos corresponden a muestras antinodales decoradas en este trabajo. Los cuadrados azules abiertos corresponden a muestras nodales decoradas en este trabajo	46
4.10. Imágen tomada con SEM de una muestra decorada en este trabajo. Se observa que la muestra se fracturó. Las regiones más claras de la muestra corresponden a una zona más delgada.	47
4.11. Esquema simplificado de la muestra de la figura 4.10.	47
4.12. Histograma de energías de interacción por vórtice separado por regiones. En el insert se colorean las redes de vórtices de la muestra decorada por región.	48

Resumen

En el presente trabajo se realiza un estudio de las propiedades magnéticas, estructurales y termodinámicas de nanocristales de vórtices nucleados en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. En una primera etapa se detallan los procesos de microfabricación que dan lugar a las muestras mesoscópicas utilizadas en esta tesis. Se expone la estrategia utilizada y cómo optimizar la técnica que se ha utilizado en el grupo para fabricar muestras más pequeñas. También se mencionan los obstáculos más importantes que presenta la técnica utilizada. De los discos que se lograron microfabricar en este trabajo, sólo uno se colocó en una sonda Hall para el estudio de propiedades magnéticas. Se incorpora en este trabajo una nueva sonda Hall con termómetro y gausímetro "*on chip*" que permite medir con mayor precisión tanto la temperatura de la muestra como el campo externo en el entorno de la muestra. Esta incorporación disminuye las fuentes de errores enormemente, lo cual es necesario para estudiar sistemas mesoscópicos, como los fabricados en esta tesis. Con la técnica de magnetometría Hall local ac se observa la transición de fase de primer orden de la materia de vórtices nanocristalina y se estudia el salto de entropía de la transición.

Por otro lado se presenta un estudio de las propiedades estructurales y termodinámicas de la materia de vórtices nanocristalina en cuboides de Bi-2212 utilizando la técnica de decoración magnética, que permite observar la red de vórtices. Las muestras estudiadas con esta técnica fueron microfabricadas previamente en el grupo. Estas muestras de Bi-2212 se fabricaron con las direcciones nodales del parámetro de orden orientadas paralelas a los bordes de la muestra o a 45° de los bordes. Se estudian las diferencias estructurales en los nanocristales de vórtices nucleados en estos cuboides. Para ello se estudian las energías de interacción entre vórtices, la energía de confinamiento, la densidad de defectos y la orientación de la red de vórtices respecto a los bordes de la muestra.

Palabras clave: BI-2212, NANOCRISTALES DE VÓRTICES, DECORACIÓN MAGNÉTICA, MICROFABRICACIÓN, BAJAS TEMPERATURAS, SUPERCONDUCTIVIDAD, SATC, MAGNETOMETRÍA HALL LOCAL AC, TRANSICIÓN DE FUSION, SALTO DE ENTROPÍA

Abstract

In this work we present a study of the magnetic, structural and thermodynamic properties of the vortex matter nucleated in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. In a first stage we explain the microfabrication processes that lead to the mesoscopic specimens studied in this thesis. We discuss about the planned strategy and the optimization of the techniques that were used along the microfabrication process. The technique we use is the same that has been used in the group with the difference that in this thesis the objective is to produce thinner samples with the added intention of measuring the samples' thicknesses. We also present the main obstacles this technique has. Of the samples we succeeded in producing, one was put in a Hall probe to study magnetic properties. We introduce a detection device which enhances the measurement quality in regards to noise-to-signal ratio and the reduction of systematic errors. This is due to having the detection probe with a thermometer and a gaussimeter on-chip. The detection probe is also surrounded by a coil printed in the same chip. With an ac local Hall magnetometry technique we observe the first-order phase transition of nanocrystalline vortex matter and study the entropy jump of the transition.

It is also presented a study of the structural and thermodynamic properties of the vortex matter in Bi-2212 using the magnetic decoration technique, which is able to reproduce the direct lattice of the vortex matter. The samples studied with this technique were not manufactured in this thesis. The specimens that were decorated are Bi-2212 cuboids that were microfabricated previously in the group. These cuboids were manufactured so that the nodal directions of the superconductor parameter were either parallel to the edges of the sample or at 45° of the edges. We study the differences in the structure of the vortex lattice between these two types of samples. For this we analyze the vortex interaction energy per length unit, the confinement energy, the density of defects and the orientation of the lattice relative to the edges of the sample.

Keywords: BI-2212, VORTEX NANOCRYSTALS, MAGNETIC DECORATION, MICROFABRICATION, LOW TEMPERATURES, SUPERCONDUCTIVITY, HTS, AC LOCAL HALL MAGNETOMETRY, MELTING POINT DEPRESSION, MELTING TRANSITION, ENTROPY JUMP

Capítulo 1

Introducción

La superconductividad se descubrió a principios del siglo XX, luego de haberse conseguido licuar He por primera vez y con ello alcanzado temperaturas menores a los 5 K. Los superconductores presentan una temperatura crítica T_c por encima de la cual se comportan como sistemas covalentes o metálicos normales. Por debajo de la T_c se caracterizan por transmitir corrientes eléctricas sin disipación de energía. Es decir, son conductores perfectos. Además, en presencia de un campo magnético externo los materiales superconductores expulsan completamente el flujo magnético. Por lo tanto, un SC es un diamagneto perfecto. Este estado se conoce como estado Meissner por su descubridor.

En 1957 la teoría BCS describió microscópicamente la SC y se lograron entender muchas propiedades de los superconductores conocidos hasta el momento. Adicionalmente, Abrikosov predijo teóricamente la existencia de superconductores de un segundo tipo. Estos sistemas presentan entre el estado Meissner y el estado normal una fase mixta donde se mantienen características de superconductor, diamagnetismo y parámetro de orden superconductor no nulo, pero con penetración de flujo magnético en forma de tubos de flujo cuantizado. Estos tubos de flujo pasaron a conocerse como vórtices y la red de vórtices como materia de vórtices. A estos nuevos superconductores se los denominó superconductores de tipo II para diferenciarlos de los superconductores ya conocidos (superconductores de tipo I desde entonces).

La diferencia entre los superconductores de tipo I y II se puede describir fenomenológicamente a partir de la relación entre dos longitudes características: la longitud de penetración y la longitud de coherencia. La longitud de penetración, λ , es la longitud característica en la que se produce el decaimiento del campo magnético dentro del material superconductor y la longitud de coherencia, ξ , es la longitud característica del decaimiento del parámetro de orden superconductor. El cociente $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$, denominado

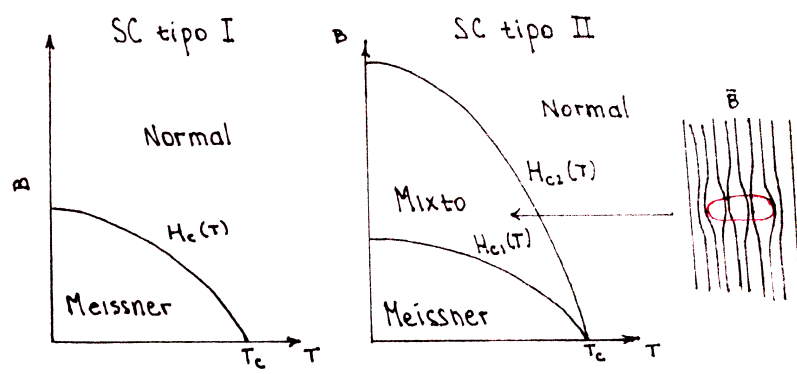


Figura 1.1: Diagrama de fases representativos de superconductores de tipo I y II. El diagrama de fases de los SC de tipo I está compuesto por dos fases, normal y Meissner, separadas por la línea $H_c(T)$. En los SC de tipo II existe una fase intermedia con propiedades superconductoras y penetración del flujo magnético en forma de tubos de flujo cuantizado, la fase mixta. Esta fase está separada de la Meissner por la línea $H_{c1}(T)$ y de la fase normal por la línea $H_{c2}(T)$.

parámetro de Ginzburg-Landau, es una medida del coste de energía de producir una interfaz normal-superconductor. En los SC de tipo I se tiene que $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ y el coste de generar la interfaz es positiva de manera que es desfavorable la formación de las mismas. Por otro lado, en los SC de tipo II $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ y la formación de interfaces normal-superconductor reduce la energía del sistema dando lugar a la formación de vórtices de flujo. Para maximizar esta energía de interfaz lo que sucede es que se forma la mayor cantidad de vórtices posibles, por lo tanto cada vórtice tiene el mínimo flujo posible. Este valor corresponde al cuanto de flujo magnético $\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2,07 \times 10^{-7} \text{ Gcm}^2$. En la figura 1.1 se esquematizan los diagramas de fases de los SC de tipo I y II.

En la década del '80 se descubrió un grupo de superconductores de tipo II que presentaban T_c mayores a los 80 K, alcanzando valores de hasta 130 K bajo presión. Esto permitió trabajar con nitrógeno líquido, lo que abrió las puertas a nuevas aplicaciones y a un estudio más exhaustivo experimentalmente de la superconductividad. Estos nuevos superconductores, por presentar una T_c mayor a la habitual, fueron denominados superconductores de alta temperatura crítica (SATC). Un ejemplo de este último grupo de superconductores es el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) que tiene una $T_c \approx 90\text{K}$ y longitudes características $\lambda = 200\text{nm}$ y $\xi = 1\text{nm}$ en el límite de bajas temperaturas. Estos superconductores se clasifican como de tipo II extremos por poseer $\kappa \gg 1$ y presentan propiedades particulares que no se observan en todos los SC de tipo II.

Materia de vórtices

La estructura que forman los vórtices en los superconductores de tipo II es llamada materia de vórtices pues presenta propiedades comparables a las de la materia atómica, aunque es un sistema de materia blanda. Es un sistema cuyo estudio resulta particular-

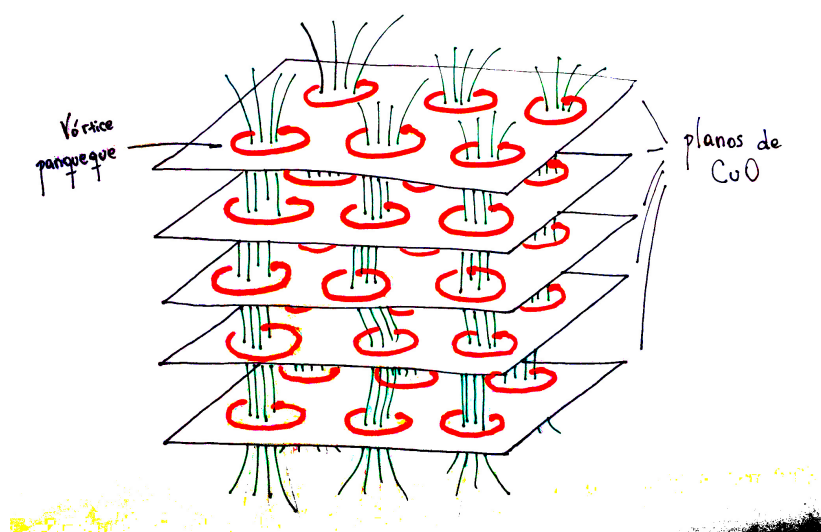


Figura 1.2: Los vórtices en el Bi-2212 están formados por un apilamiento de vórtices panqueque. Los vórtices panqueques están formados por corrientes planares que circulan entre los planos de CuO.

mente interesante pues sus escalas de energía son manipulables con cierta facilidad en el laboratorio mediante cambios en temperatura, campo magnético o corrientes aplicadas. Además, los vórtices interactúan no sólo entre ellos sino también con los defectos de la red cristalina del material (sustrato) en el que se encuentran. Estos defectos pueden ser defectos de la red e incluso la misma superficie del material es considerada un defecto. Este último tipo de defectos da lugar al estudio de las barreras de superficie de las cuales se hablará más adelante.

Los defectos corresponden a regiones donde el parámetro de orden superconductor está deprimido localmente, por lo tanto la energía de condensación de vórtices es menor y los vórtices tienden a ubicarse sobre los defectos. Así, los defectos funcionan como centros de anclaje de vórtices, por lo que otra forma de manipular las propiedades de la materia de vórtices es cambiar artificialmente la densidad y la distribución de defectos en el sustrato. El desorden introducido por los defectos puede modificar drásticamente el diagrama de fases de la materia de vórtices nucleada en un mismo superconductor.

En el Bi-2212 los vórtices tridimensionales se presentan más bien como un apilamiento de "vórtices panqueque" (ver figura 1.2) donde cada vórtice panqueque está contenido en los planos de CuO. La interacción entre vórtices panqueque en planos adyacentes es crucial para comprender el diagrama de fases de la materia de vórtices.

El diagrama de fases de la materia de vórtices en Bi-2212 ha sido objeto de estudio desde el descubrimiento de este material superconductor en 1988, y aún hoy existen varias preguntas sobre sus fases y transiciones que permanecen abiertas. Una de las

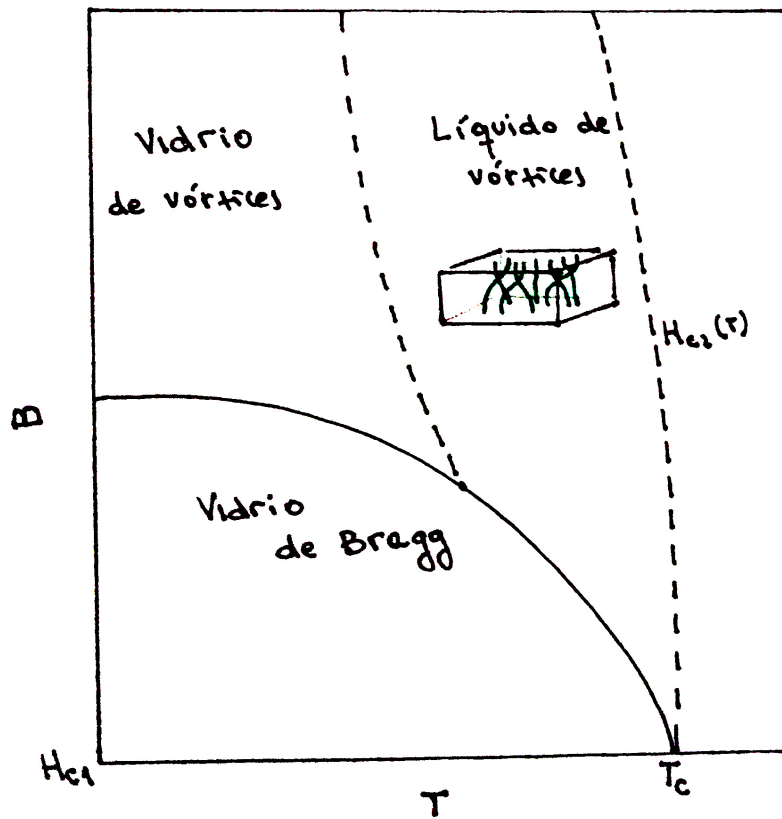


Figura 1.3: Diagrama de fases típico de la materia de vórtices en superconductores de alta temperatura crítica. El estado de vidrio de Bragg se caracteriza por ser altamente ordenado con ejes de simetría de orden seis. El estado de vidrio de vórtices corresponde a un estado líquido desordenado con tiempos de relajación muy altos, como los de un vidrio. La simetría de orden 6 se ve distorsionada pudiendo destruirse completamente para algunos valores de H - T . El estado de líquido de vórtices se caracteriza por desdibujarse el concepto de vórtice individual, se puede interpretar como un estado donde los vórtices se encuentran enredados dentro del sustrato.

características principales de este diagrama de fases es la existencia de una transición de fusión de primer orden entre un líquido de vórtices a altas temperaturas y altos campos y un sólido de vórtices a bajas temperaturas y bajos campos. La existencia de un líquido de vórtices que se extiende en una región considerable del diagrama de fases por debajo de $H_{c2}(T)$ es una característica particular de los superconductores de alta temperatura crítica. La Fig. 1.3 muestra un esquema del diagrama de fases típico de la materia de vórtices en este tipo de materiales.

Barreras de superficie

La penetración de flujo en los superconductores de tipo II ocurre en forma de vórtices de flujo cuantizado. Usando este concepto, Abrikosov [6] consideró un sistema infinitamente grande y predijo la forma general de las curvas de magnetización para valores de κ muy grande, las cuales han sido verificadas repetidas veces en experimentos en sistemas *bulk* [7][8]. Sin embargo, algunos de estos resultados sugieren que la

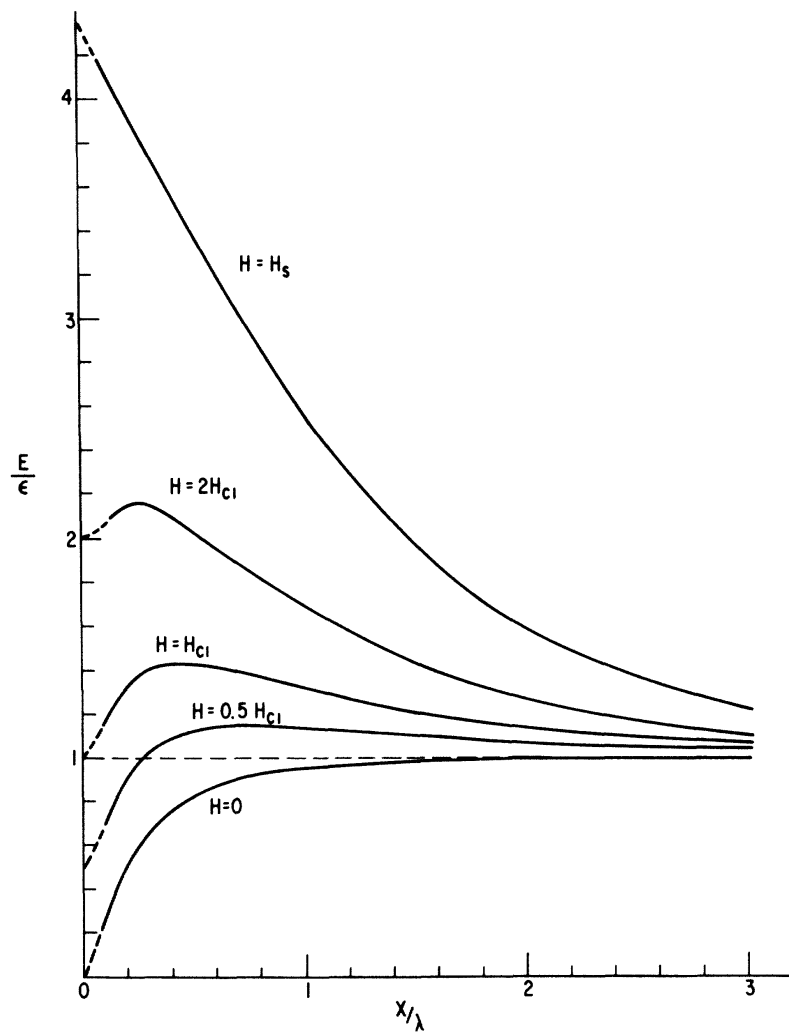


Figura 1.4: Dependencia de la energía de línea E de un vórtice, normalizada respecto de la energía de línea de un vórtice aislado ϵ , a una distancia x de la superficie, normalizada por la longitud de penetración λ . Los resultados corresponden a simulaciones con $\lambda = 10\xi$. La curva de $H = 0$ corresponde a un sistema donde no hay campo externo y por lo tanto la única contribución a la energía asociada a la barrera está dada por el término del vórtice imagen.

superficie de los sistemas superconductores tienen una influencia en las propiedades magnéticas. Un modelo básico de esta influencia es el modelo de Bean-Livingston.[9]

El modelo consiste en considerar un sistema semi-infinito de un SC de tipo II con un campo externo paralelo al plano de la superficie. En el instante en que se produce la primera penetración de flujo magnético se plantean dos fuerzas que actúan sobre un tubo de flujo que intenta ingresar en el material: la fuerza del vórtice imagen y la presión del campo externo.

Fuerza del vórtice imagen: En un material superconductor semi-infinito aislado la corriente normal a la superficie debe ser nula. Esta condición se satisface matemáticamente añadiendo un vórtice imagen, de signo opuesto, fuera del superconductor.

Para un vórtice situado a una distancia x de la superficie, dentro del material, el vórtice imagen se encontrará a la misma distancia de la superficie pero fuera del material, de manera que la distancia entre el vórtice y su vórtice imagen es $2x$. A partir de la forma de la energía de interacción entre vórtices[10], para $x \gg \xi$ y $\lambda \gg \xi$, se tiene que la energía de barrera asociada a la fuerza del vórtice imagen se puede describir de la siguiente forma:

$$E_{VI}(x) = \epsilon - \left(\frac{\Phi_o}{4\pi\lambda}\right)^2 K_o\left(\frac{2x}{\lambda}\right) \quad (1.1)$$

con λ la longitud de penetración, ξ la longitud de coherencia, Φ_o el cuanto de flujo magnético, ϵ la energía por unidad de longitud de un único vórtice lejos de la superficie y K_o es la función de Bessel modificada de segunda especie de orden cero. Por lo tanto, la energía por unidad de longitud del vórtice asociada a su interacción con el vórtice imagen aumenta con la distancia a la superficie, x . Para $x \gg \xi$, la dependencia en x de $E_{VI}(x)$ decae como $e^{-\frac{2x}{\lambda}}$. Esto produce una fuerza atractiva entre el vórtice que se encuentra dentro del material y el vórtice imagen que lleva al vórtice hacia la superficie. En la Fig. 1.4 la curva correspondiente a $H = 0$ representa el perfil de energías asociado al término del vórtice imagen.

Presión del campo externo: Un campo externo aplicado homogéneo H penetra en el superconductor de forma $h(x) = He^{-\frac{x}{\lambda}}$, lo que contribuye a la energía de línea del vórtice de la forma:

$$E_H(x) = \left(\frac{\Phi_o}{4\pi}\right) He^{-\frac{x}{\lambda}}. \quad (1.2)$$

Si el campo tiene el mismo signo que el flujo de los vórtices, esto produce una fuerza repulsiva entre los vórtices y la superficie. Para cualquier valor de H no nulo este término dominará frente al asociado al de vórtice imagen para una distancia $x \gg \lambda$.

La suma de estas dos contribuciones a la energía da lugar a distintos perfiles de energía dependiendo del valor de H . En la figura 1.4 se muestran curvas simuladas correspondientes a un sistema con $\lambda = 10\xi$. Se puede ver que para campos menores a H_s , definido como campo de penetración, existe una barrera de energía para la penetración de vórtices. El análisis presentado para la penetración del primer vórtice puede plantearse de la misma manera para la expulsión del último vórtice, de manera que también se observa una barrera para la expulsión de vórtices. Si no existiera esta barrera se observaría que la penetración del flujo se produce para $H=H_{c1}$. Sin embargo, la presencia de estas barreras de superficie sugiere que teniendo una superficie perfectamente plana, partiendo de una muestra sin vórtices, no se producirá penetración de vórtices hasta alcanzar el valor de H_s , valor para el cual la barrera desaparece. Experimentalmente las

fluctuaciones térmicas, sumadas a defectos en la superficie, pueden disminuir este valor. La barrera de escape de flujo, por otro lado, no desaparece hasta que H se reduce a cero.

En sistemas macroscópicos, la proporción de partículas en la superficie es despreciable respecto del número total de partículas y por lo tanto las ligeras variaciones en la energía que se presentan debido a las barreras de superficie pueden ser ignoradas. Sin embargo, para sistemas microscópicos, donde la proporción de partículas superficiales es relevante, la energía de las barreras de superficie puede influir en las propiedades termodinámicas y estructurales del sistema.

Motivación

La materia de vórtices nucleada en SATC presenta parte del diagrama de fases dominado por un líquido de vórtices. Aún hoy en día permanecen dudas sobre cuáles son las interacciones que dominan en la transición entre el líquido de vórtices y el sólido de vórtices. En este trabajo se pretende hacer un estudio del fenómeno de fusión trabajando con muestras de escalas micrométricas. Para poder llevar a cabo el estudio propuesto es necesario elaborar un mecanismo para fabricar las mencionadas muestras que, además, preserven sus propiedades superconductoras.

En general las propiedades físicas que se observan en los sistemas mesoscópicos presentan diferencias respecto de las observadas en los mismos sistemas pero de dimensiones macroscópicas. Principalmente, en los sistemas de volumen o *bulk*, que poseen del orden de 10^{23} átomos, la relación del número de partículas en la superficie respecto del número de partículas total es despreciable. Mientras que para un sistema de 100 nm^3 la proporción de partículas en la superficie es relevante para el estudio de las propiedades físicas del sistema. Las partículas en la superficie poseen una menor energía de ligadura que las que se encuentran en el interior (en el *bulk*) ya que poseen una menor cantidad de primeros vecinos. Por este motivo, en la materia atómica nanométrica se tiene que la energía de cohesión por átomo es notablemente menor que en el *bulk* y se pueden observar variaciones en las propiedades termodinámicas entre ambos sistemas. Un efecto que se ha observado en la materia condensada atómica (o dura) es una disminución en la temperatura de fusión, T_f , a medida que se disminuye el tamaño del sistema. Se define la temperatura de fusión de un sistema infinitamente grande como la temperatura de fusión del *bulk*, T_b . Este fenómeno se conoce como *melting point depression*. Al disminuir la energía media de cohesión por átomo la energía necesaria para fundir el sistema disminuye y por lo tanto disminuye su temperatura de fusión.

El interés de esta tesis es estudiar estos efectos de reducción de tamaño en sistemas

de materia condensada blanda. El sistema modelo a utilizar es el de la materia de vórtices nucleada en superconductores de alta temperatura crítica (SATC). La materia de vórtices es considerada un sistema de materia condensada blanda por poseer módulos de corte y cizalladura bajos. De modo que el estudio realizado sobre la materia atómica no puede trasladarse de manera trivial a la materia de vórtices. Por otro lado, los parámetros de red de la red de vórtices son mayores en orden de magnitud a los de la materia atómica de manera que se puede tener una fracción de partículas (vórtices) en la superficie suficientemente grande en muestras micrométricas. A estos sistemas los denominamos nanocristales de vórtices, en analogía con el número de partículas (del orden de cientos) que presentan estos sistemas y los sistemas de materia atómica nanométricos.

Una de las motivaciones de este trabajo está conectada con que en el grupo se ha medido la temperatura de fusión de los vórtices en muestras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) con menos de 70 vórtices (discos de $20\mu\text{m}$ de diámetro con un campo aplicado $H=5\text{G}$) y no se ha observado un cambio apreciable en la T_f . La pregunta es entonces si este efecto es observable en la materia de vórtices. De ser así, cuál es el número de partículas a partir del cual el efecto es observable. El Bi-2212 es un compuesto laminar altamente anisotrópico, esto genera que los vórtices se presenten como un apilamiento de “vórtices panqueques” espaciados entre sí una distancia de 15\AA . A bajas temperaturas la materia de vórtices se presenta como un sólido de vórtices donde los vórtices panqueques están acoplados mediante interacciones electromagnéticas y por efecto Josephson. La concatenación del flujo magnético a través de estos vórtices panqueques es lo que da lugar a los “vórtices tridimensionales”. En una muestra de $1\mu\text{m}$ de espesor, por cada vortice tridimensional hay del orden de 700 vórtices panqueques.

Como se mencionó, se han estudiado muestras de Bi-2212 con decenas de vórtices tridimensionales y no se ha observado una disminución en la T_f respecto a muestras macroscópicas. Esto sugeriría que las partículas relevantes en el fenómeno de *melting point depression*, y quizás otros efectos de reducción de tamaño, podrían ser los vórtices panqueque. Uno de los objetivos de esta tesis es avanzar aún más con este estudio trabajando sobre muestras significativamente más delgadas que con las que se ha trabajado y verificar si existe una disminución en la T_f . Esto representa un desafío tanto para la producción de tales muestras como para la aplicación de técnicas experimentales que permitan medir señales de sistemas tan pequeños.

Energías de ligadura y temperaturas de fusión en nanocristales

Se ha observado tanto en nanocristales semiconductores como en nanocristales de oro que la temperatura de fusión aumenta con el tamaño del sistema hasta alcanzar

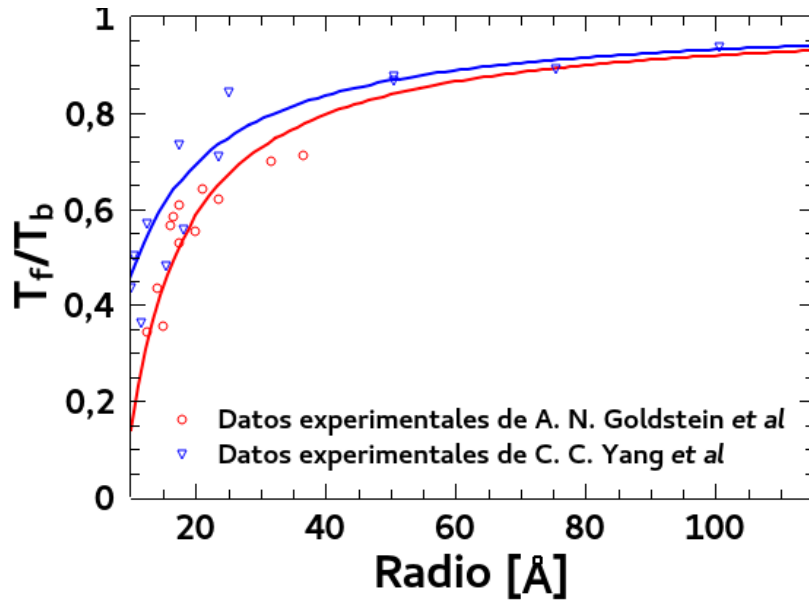


Figura 1.5: Curvas de temperatura de fusión, T_f , respecto del valor de *bulk*, T_b vs tamaño del sistema donde se observa la existencia de *melting point depression*. Los sistemas corresponden a nanocristales de Au[1] y nanocristales semiconductores[2].

el valor de *bulk*. [1][2] Este fenómeno es conocido como *melting point depression*. En la Fig. 1.5 se muestran valores experimentales de la temperatura de fusión T_f , normalizada por el valor de *bulk* T_b , en función del tamaño del sistema, correspondientes a nanocristales de oro[1] y semiconductores[2].

Es importante destacar que estas funcionalidades corresponden a sistemas de materia condensada dura, pero mientras que uno de estos sistemas corresponde a un sistema metálico el otro es un cristal semiconductor. En ambos casos se observa que para cientos de partículas la temperatura de fusión aumenta con el número de partículas y converge rápidamente al valor de *bulk* al aumentar el tamaño a millones de partículas. Considerando que para ambos sistemas se observa este comportamiento, podemos suponer a primer orden que en la materia condensada blanda se repite este fenómeno.

Como se mencionó, la laminaridad del Bi-2212 produce que los vórtices tridimensionales se presenten como un apilamiento de vórtices panqueque separados una distancia de 15 Å. Esto corresponde a tener 700 vórtices panqueques por vórtice tridimensional para un sistema de 1 μm de espesor. Partiendo de los resultados obtenidos en los sistemas de nanocristales de oro y semiconductores se estimó la cantidad de vórtices panqueques para la cual la materia de vórtices nanocristalina podría presentar una disminución en la temperatura de fusión observable. En la figura 1.6 se muestra la temperatura de fusión, normalizada por la de *bulk*, esperada para sistemas de vórtices en función del número de partículas.

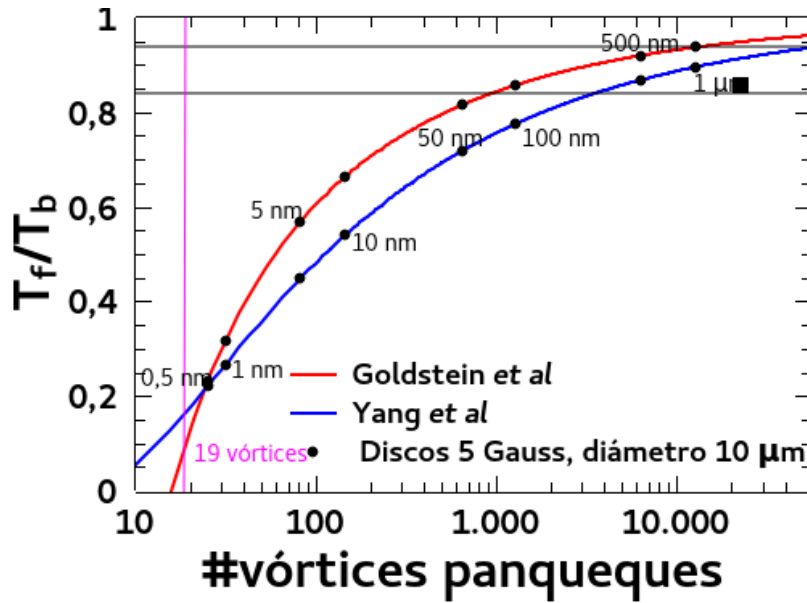


Figura 1.6: Suponiendo que la materia de vórtices responde a la misma funcionalidad que los sistemas trabajados en las referencias [2] y [1] se calcularon los espesores necesarios para observar *melting point depression* en discos superconductores de Bi-2212 de $10 \mu m$ de diámetro, con un campo de 5 G.

Se observa que si consideramos que las partículas relevantes para el fenómeno de *melting* son los vórtices tridimensionales, asociando el *melting* de los nanocristales de vórtices a un proceso describable por el modelo de Lindeman, para un disco de $10 \mu m$ de espesor en un campo de 5G debería observarse una variación en la T_f de más del 90 %. Experimentalmente no se ha observado un cambio apreciable en la temperatura de fusión de la red de vórtices, lo que sugiere que las partículas relevantes para la fusión no son los vórtices tridimensionales sino que serían los vórtices panqueques. En esta interpretación se asociaría la fusión de la red de vórtices al desacople de los vórtices panqueques a lo largo del eje c [11]. En la figura 1.6 se marcan los espesores correspondientes al número de vórtices panqueque suponiendo discos de $10 \mu m$ de diámetro y un campo aplicado de 5 G. Podemos ver de la figura 1.6 entonces que para discos de $10 \mu m$ y un espesor de $1 \mu m$ con un campo aplicado de 5G debería observarse una disminución en la temperatura de fusión relativa de un 10 % respecto del valor de *bulk*.

En el grupo se han microfabricado muestras de características similares, con espesores de entre 1 y $2 \mu m$ y diámetros entre 20 y $50 \mu m$. Si utilizando la misma técnica se logra reducir el espesor a menos de $1 \mu m$ con un diámetro de $10 \mu m$ se podría observar *melting point depression*. Sin embargo caracterizar correctamente los espesores y reducirlos aún más de $1 \mu m$ representa un desafío técnico, tal como se describirá más adelante. El primer objetivo en este trabajo es entonces estudiar la posibilidad de fabricar discos de espesores menores a $1 \mu m$ y diámetros menores a $20 \mu m$. Posteriormente, se elaborará una estrategia para poder caracterizar las dimensiones de los

discos fabricados. Por último se estudian las propiedades magnéticas, termodinámicas y estructurales de la materia de vórtices nanocristalina nucleada en las muestras fabricadas.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

En esta tesis se pretende estudiar cómo varían las propiedades termodinámicas, magnéticas y estructurales de la materia de vórtices al reducir el tamaño del sistema a escalas micrométricas. Para ello es necesario implementar estrategias que permitan no sólo obtener muestras submicrométricas sino también elaborar técnicas que permitan caracterizarlas. Para producir muestras micrométricas se aplicó la técnica de microfabricación de muestras, en particular la estrategia *top-down* que consiste en partir de sistemas macroscópicos y reducir su tamaño hasta obtener las muestras micrométricas. Mediante la técnica de magnetometría Hall se estudiaron las propiedades magnéticas de los sistemas fabricados. En particular se utilizó la técnica de magnetometría Hall ac. Por último, para caracterizar las propiedades termodinámicas y de estructura de las muestras fabricadas se utilizó la técnica de decoración magnética, que permite observar en forma directa la red de vórtices. El resultado de esta técnica es una fotografía de la red de vórtices a través de la cual se pueden estudiar las propiedades estructurales y termodinámicas de la materia de vórtices.

2.1. Fabricación de muestras

En la literatura se destacan dos técnicas de microfabricación. La primera se denomina *top-down*[\[12\]](#) y parte de un material macroscópico al cual se reduce de tamaño combinando diversas técnicas hasta llegar a la muestra microscópica. La segunda técnica de microfabricación se denomina *bottom-up*[\[13\]](#), o *nanoquímica*, y consiste en agregar o quitar pequeñas partículas, como átomos, moléculas o *clusters* de ellos, para la construcción de estructuras funcionales. En esta tesis se quiere estudiar el cambio de las propiedades físicas de la materia de vórtices nucleada en Bi-2212 al reducir el tamaño del sistema tanto en la dirección del eje c (espesor) como en las direcciones a-b (área). Para ello se utilizará la técnica *top-down*. Partiendo de monocristales milimétricos de Bi-2212 se aplicarán una serie de técnicas hasta obtener sistemas de tamaño micro-

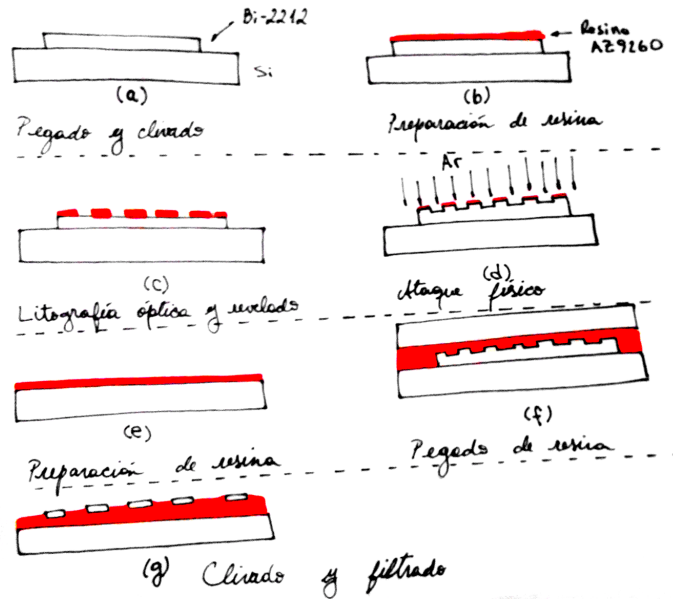


Figura 2.1: Esquema de los procesos intermedios de microfabricación de las muestras. En el texto se detallan los diferentes pasos a-f. El esquema no se encuentra a escala, como se menciona en el texto el portamuestra de Si tiene un área de aproximadamente 1 cm^2 mientras que el área de la muestra inicialmente es de 1 mm^2 .

métrico. Las muestras macroscópicas de Bi-2212 utilizadas para la aplicación de esta técnica fueron crecidas en el laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche por G. Nieva y colaboradores.[14][15]

La estrategia *top-down* que se utilizará involucra las siguientes etapas: (A) litografía óptica, (B) *etching* o ataque físico, (C) clivado y (D) micromanipulación[5]. El resultado es un conjunto de muestras de Bi-2212 cuyo espesor está determinado por el proceso de *etching* principalmente ($\sim 1 \mu\text{m}$). La forma y diámetro quedan determinados por el proceso de litografía óptica. En este trabajo se fabricaron discos de entre 10 y 40 μm . En la figura 2.1 se esquematizan los procesos de microfabricación hasta llegar a la muestra microscópica. Para evitar el depósito de impurezas durante la microfabricación se realizan todos los procesos en la sala limpia del Instituto de Nanociencia y Nanotecnología (INN) que se encuentra en el Centro Atómico Bariloche. A continuación se describen en detalle los distintos procesos de microfabricación.

Limpieza y montado de la muestra: Se comienza con un monocristal de Bi-2212 clivado en un par de caras paralelas con el eje c perpendicular al plano de clivaje. Se pega el cristal a un soporte de Si de aproximadamente 1 cm^2 utilizando cianoacrilato (La Gotita en gel) cuyo tiempo de secado es suficiente para posicionar la muestra (figura 2.1a). Debe asegurarse que el Si está bien pulido y no tiene residuos.

Preparación de capa de resina: Una vez secado el pegamento se procede a colocar una gota de resina Az9260 sobre la muestra y se coloca el Si en un *spinner SPIN150*

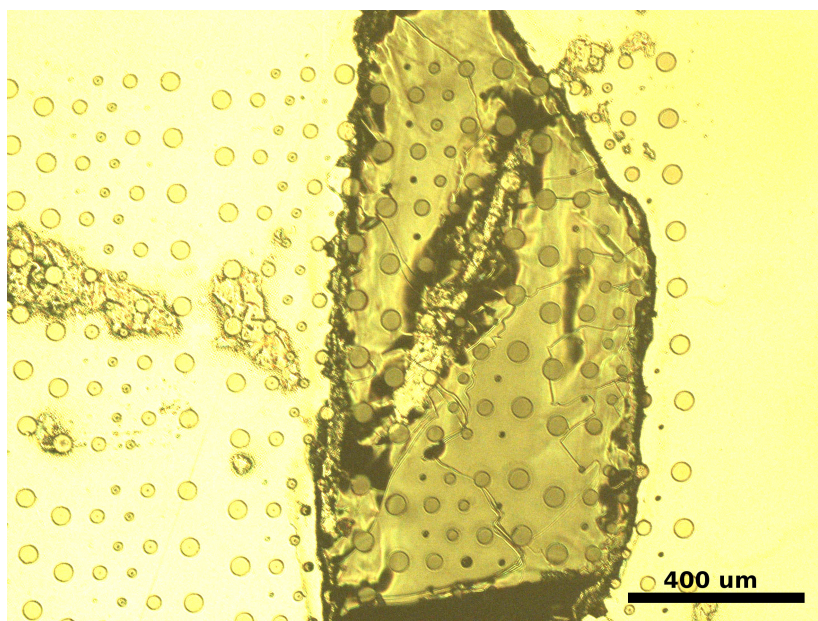


Figura 2.2: Litografía óptica realizada sobre un cristal de Bi-2212. La región más oscura corresponde a la muestra superconductora, la región clara corresponde al portamuestras de Si. Los discos que se observan son el resultado de aplicar el proceso litográfico a una capa de resina.

SPS durante 60 segundos a 3000 RPM de manera que se forme una capa uniforme de resina de espesor controlado.[16] Se trata térmicamente la resina a 90°C por 2 minutos. Luego se rehidrata la resina colocando la muestra junto con un vaso de agua destilada en su punto de ebullición bajo una campana de vidrio durante 10 minutos (figura 2.1b).

Irradiación de resina: Se irradia la resina con luz ultravioleta durante 90 segundos interponiendo entre la lámpara y la muestra una máscara con el patrón que se desea imprimir sobre la resina. La máscara debe ser precisamente alineada sobre la muestra. Esto es esencial para que la resina que se encuentra cubierta por la máscara no se irradie por efectos de difracción. En este caso se utiliza una alineadora *SUSS Microtec* para posicionar la máscara sobre la muestra. La resina utilizada es de acción negativa, es decir, que la zona irradiada será mas susceptible al revelado que la zona sin irradiar. De esta manera la máscara consistirá en un patrón de discos, opacos a la luz ultravioleta, de diámetros entre 10 y $40\ \mu\text{m}$. Esta máscara fue previamente preparada en el grupo mediante litografía electrónica. Es importante destacar que la máscara no debe tener partículas depositadas ya que alteraría el patrón transferido.

Revelado: Luego de la irradiación se revela la resina en una solución de 1 parte de revelador *AZ400K* en 3 partes de agua destilada desionizada durante 90 segundos (figura 2.1c). El resultado de este proceso litográfico es un cristal milimétrico de Bi-2212 con discos de resina sobre la superficie. En la figura 2.2 se muestran ejemplos de litografías ópticas realizadas en el contexto de este trabajo.

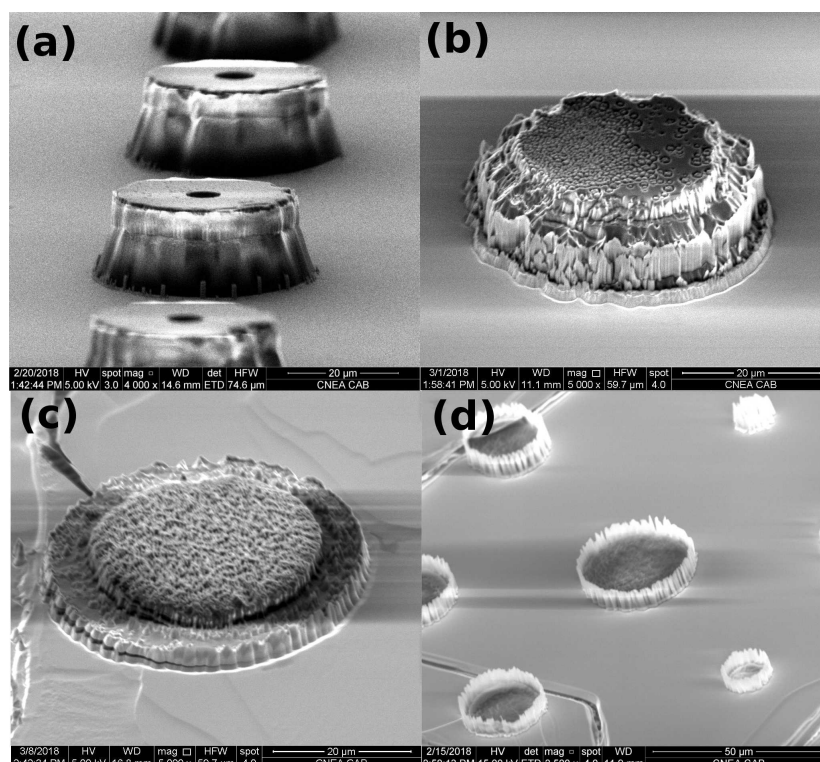


Figura 2.3: Etching realizado sobre cristales de Bi-2212 con patrones de resina circulares. Se muestran resultados del etching para distintos tiempos de exposición: (a) 3 horas, (b) 7 horas, (c) 9 horas y (d) exposición en 2 etapas de 3 horas cada una.

Etching o ataque físico: Esta técnica consiste en someter a la muestra resultante de la etapa anterior a un bombardeo de Argón acelerado por un potencial de 4 kV durante 3-8 horas, también conocido como *ion milling*. El objetivo de este proceso es atacar las zonas de la muestra que no hayan sido protegidas por la resina de manera que el resultado de esta etapa sea un cristal del material superconductor con torres del mismo material en su superficie (figura 2.1d). El tiempo de este proceso será la componente principal que determinará el espesor final de los discos. Si el tiempo de exposición es muy poco (menor a 3 horas) no se definen torres (figura 2.3a). Por otro lado realizar este proceso sucesivas veces a una misma muestra da lugar al secado de la resina lo que genera coronas de resina en los bordes de la muestra que no se disuelven en los solventes utilizados (figura 2.3d). Si el tiempo de exposición al bombardeo de Ar es demasiado largo la resina se agotará y los discos resultarán atacados (figura 2.3c). Este límite, que en nuestro caso es de 8 horas, depende del espesor de la capa de resina que se creció sobre la muestra superconductora. Un tiempo de exposición de 7 horas resultó óptimo para obtener discos de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ de espesor (figura 2.3b). Este valor es cercano al límite de las 8 horas lo que implica que se deberían crecer capas de resina más gruesas. Sin embargo, se desean fabricar discos de espesores menores a $2\ \mu\text{m}$ por lo que los tiempos de exposición se estiman como máximo de 7 horas. El valor

óptimo de exposición al ataque físico se estima entre 5 y 7 horas para obtener muestras de espesores menores a $1\ \mu\text{m}$.

Clivado: Luego del proceso de *etching* se realiza una serie de procesos para clivar las torres del resto de la muestra superconductora. Se coloca una gota de resina sobre un Si limpio de aproximadamente 1cm^2 y se centrifuga durante 1 minuto a 3000 RPM. Luego se pega sobre el resultado de la etapa anterior (figura 2.1e,f), se cocina durante 2 minutos a 90°C y se separan los dos Si. Los discos que se clivaron y quedaron adheridos a la capa de resina (figura 2.1g) son retirados con acetona y filtrados sobre un papel. Este proceso se repite varias veces hasta clivar todos los discos.

Micromanipulación: Para esta etapa vamos a necesitar un sistema de manipulación con precisión micrométrica. Para ello utilizamos el *MicroZoom II Bausc and Lomb* (Modelo N° 6400) con unas micropipetas de vidrio fabricadas en la sala limpia del INN. Los discos filtrados se adhieren a las micropipetas por estática y se trasladan desde el papel sobre el cual se filtraron hasta un portamuestras de SEM con una capa de resina conductora para realizar decoraciones magnéticas, o sobre sondas Hall con una gota de grasa de vacío no magnética para medir propiedades magnéticas.

Muestras microfabricadas

Los procesos de microfabricación requieren de una buena sistematización y optimización de cada proceso por separado. Debido a que la técnica utilizada en este trabajo ya se ha utilizado en el grupo para la fabricación de muestras similares, se partió por conservar los parámetros optimizados para las muestras anteriores. A partir de estos valores se modificaron los procesos que resultaron más relevantes para el estudio realizado en este trabajo de manera de obtener muestras más delgadas respecto a las que ya se han fabricado. Se modificaron principalmente el proceso de *etching*, en particular el tiempo de exposición de las muestras al ataque físico, y las técnicas de caracterización de espesores.

En la Figura 2.4 se muestran los discos de Bi-2212 obtenidos por el proceso de microfabricación detallado en la sección 2.1. Con el método utilizado se han fabricado discos de entre 10 y $50\ \mu\text{m}$ de diámetro y de espesores cercanos a los $2\ \mu\text{m}$. Los discos fabricados poseen una cara plana que proviene del clivado. Sin embargo, la otra cara se encuentra atacada por el *etching* y presenta regiones con espesores variables. Las técnicas que habitualmente se usan para observar muestras micrométricas en SEM consisten en pegar las muestras con resinas conductoras. Este procedimiento impide que

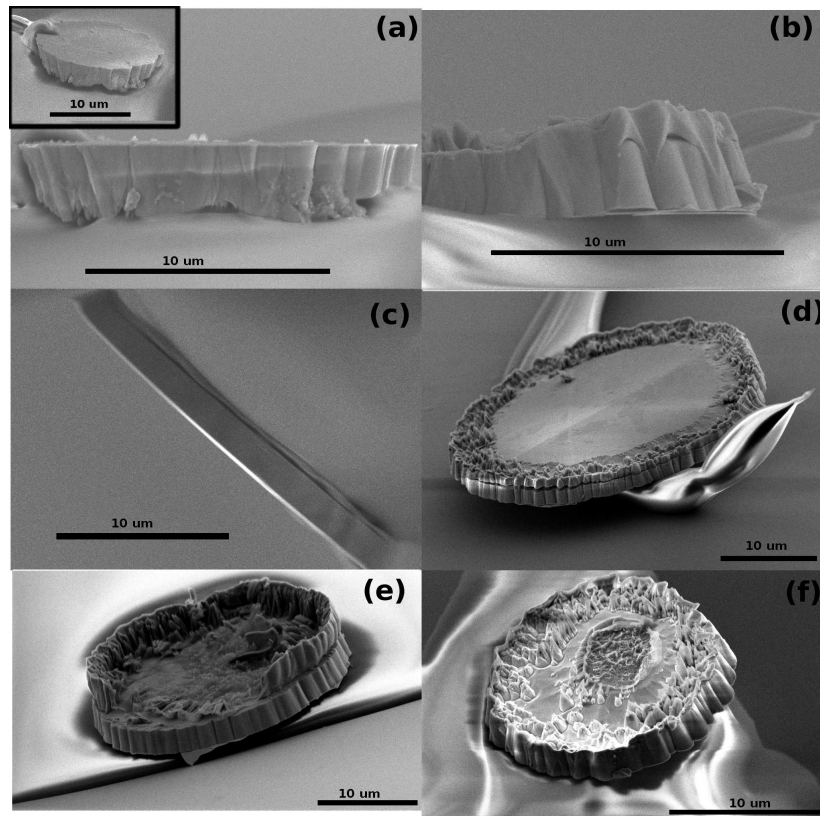


Figura 2.4: Imágenes tomadas en SEM de los discos fabricados.

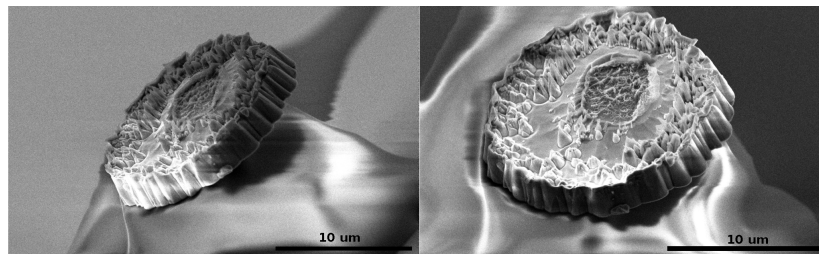


Figura 2.5: Imágenes tomadas en SEM en modo de bajo vacío de la muestra estudiada con Magnetometría Hall (Sección 3)

la muestra sea después utilizable para colocar en una sonda Hall y medir propiedades magnéticas. Para observar las muestras fabricadas se procedió a pegarlas con resinas no conductoras, que son fácilmente disueltas con acetona, al portamuestras de Si. Para evitar que la resina y la muestra se carguen y se repelan dentro de la cámara de vacío se trabajó en un modo de bajo vacío. Este modo consiste en trabajar a una presión baja de gas (en general Nitrógeno) de manera que toda la carga que se acumula en la muestra observada se descarga a través del gas que la rodea. Esto nos permitió observar las muestras fabricadas a expensas de perder resolución por lo que no se distingue claramente si la irregularidad en la superficie de las muestras corresponde a resina remanente sobre la muestra o a irregularidades de la muestra superconductora. Otra característica que presentan todas las muestras es su borde irregular. En cierta medida esto es producido por un pobre alineamiento de la máscara durante el proceso litográfico. De

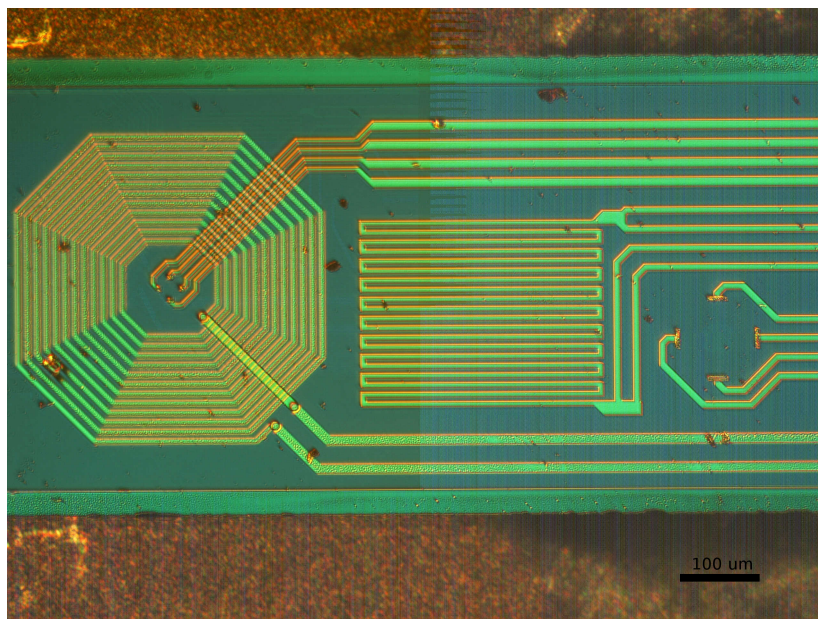


Figura 2.6: Arreglo de sondas utilizado para la técnica de magnetometría Hall local. En el chip utilizado se encuentran (de izquierda a derecha) la sonda de detección rodeada por la bobina de excitación, un meandro de Au utilizado para medición de temperatura y la sonda de referencia.

las muestras de la figura 2.4 la única que alcanzó a colocarse en una sonda Hall para hacer el estudio de propiedades magnéticas es la muestra (f). En la figura 2.5 se presentan imágenes de la muestra medida tomadas con un microscópio electrónico de barrido.

Podemos decir que la producción de muestras aún más delgadas es posible, aunque representa un desafío importante, en especial si deseamos caracterizar los espesores. Las muestras más delgadas son más susceptibles a ser atraídas por estática o corrientes de aire durante los procesos de micromanipulación, además de ser más quebradizas.

2.2. Magnetometría Hall Local

Una sonda Hall puede utilizarse como un magnetómetro. Si se conoce la calibración de la sonda Hall y la tensión en ella puede conocerse la componente de la inducción magnética \vec{B} perpendicular al área activa de la sonda. Si se conoce con precisión el valor de campo \vec{H} en esa misma posición puede entonces conocerse la magnetización de la forma $\vec{M} = \frac{\vec{B} - \vec{H}}{4\pi}$. Una forma de conocer con precisión el valor de \vec{H} cercano a la muestra es colocando una sonda Hall de referencia, lo suficientemente cerca para conocer el valor de campo en la muestra pero alejada a una distancia donde la inducción de la muestra haya decaído. Si ubicamos una muestra magnetizada sobre el área efectiva de una de las sondas, el voltaje Hall medido en esa sonda será proporcional a la inducción magnética en la dirección normal al área efectiva de la sonda B_z . Si en el

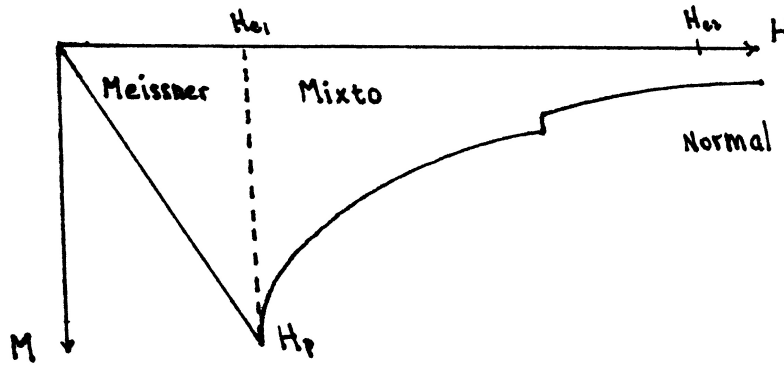


Figura 2.7: Esquema de la curva M vs H para un superconductor de tipo II en el límite de κ muy grande.

arreglo de dos sondas la muestra está en contacto con el área efectiva de una de ellas (sonda de detección) y suficientemente alejada del área efectiva de la otra (sonda de referencia), el voltaje Hall medido en esta segunda sonda será proporcional sólo a H_z . La comparación entre las señales medidas en ambas sondas proporcionará una manera de determinar la componente de la magnetización perpendicular al área activa de la sonda de detección, M_z . En este trabajo se utilizó un chip que contenía la sonda de detección y la de referencia a una distancia de $700 \mu m$. Las sondas utilizadas son de gases bidimensionales de electrones (2DEG) con áreas activas de $6 \times 6 \mu m^2$ (detección) y $16 \times 16 \mu m^2$. En la figura 2.6 se muestra una imagen del chip utilizado.

La resolución con la que se pueden medir las propiedades magnéticas de los vórtices está limitada por la resolución con la que se puede medir tensión sobre la sonda Hall. En nuestro caso, el coeficiente Hall de las sondas es de $130 \frac{m\Omega}{G}$. Con el sistema de medición que tenemos esto nos da una resolución de $0,2 G$. Esto corresponde a tener la capacidad de detectar el ingreso o la salida de aproximadamente 3 vórtices (cuantos de flujo).

2.2.1. Magnetometría Hall ac

En este trabajo se pretende estudiar la transición de fase de primer orden del líquido de vórtices al sólido de vórtices. Esta transición se caracteriza por presentar un salto en B , de manera que conociendo la temperatura a la que se produce el salto y el valor de ΔB se puede conocer la temperatura de transición de fase de primer orden y, a través de la relación de Clausis-Clapeyron, el salto de entropía, ΔS :

$$\Delta S = -\frac{\phi_0 d}{4\pi} \frac{\Delta B}{B_{FOT}} \frac{dH_{FOT}}{dT} \quad (2.1)$$

En la Fig. 2.7 se muestra un esquema de una curva de M vs H con campo aplicado creciente. En general el salto en B (asociado al salto en M) es del orden de las décimas

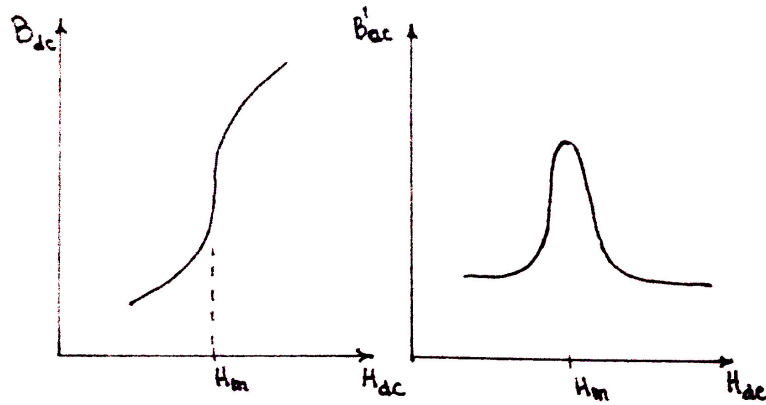


Figura 2.8: En una medición de la transición de fase se observa como un salto en B del orden de las décimas de Gauss. Por otro lado, utilizando una técnica diferencial (ac) que nos permita observar la derivada de B , es decir, una señal proporcional a la susceptibilidad magnética, la transición de primer orden se observa como un "pico paramagnético".

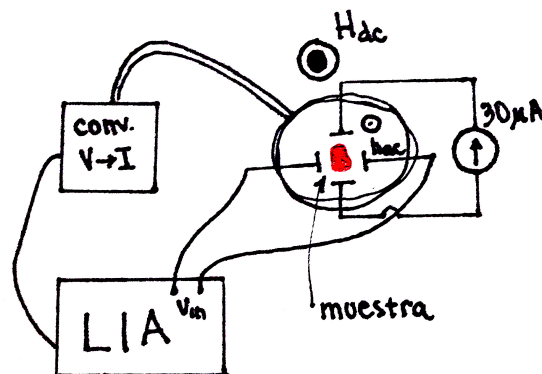


Figura 2.9: Esquema del sistema de medición ac descrito en el texto.

de Gauss en muestras macroscópicas y aún más chico en muestras microscópicas. Por lo tanto, la resolución de esta técnica no es suficiente para determinar la transición de fase.

Para mejorar la resolución, en este trabajo se utiliza una técnica diferencial conocida como magnetometría Hall ac que consiste en generar una excitación de campo magnético alterna de módulo mucho menor que el campo dc aplicado. La perturbación es producida por una bobina que se encuentra sobre el chip, rodeando la sonda de detección (ver figura 2.6). La magnetometría Hall ac consiste en aplicar un campo $H_{tot} = H_{dc} + \delta H(t)$, donde H_{dc} es el campo continuo generado por un electro-imán con núcleo de hierro y $\delta H(t) = H_{ac} \sin(2\pi ft)$ es una perturbación alterna de frecuencia f y amplitud $H_{ac} \ll H_{dc}$ (~ 1 Oe). Se mide la respuesta a esa frecuencia utilizando un amplificador Lock-In. En nuestro caso H_{dc} y $\delta H(t)$ se aplican en la misma dirección, paralelo al eje c del Bi-2212. La componente en fase de esta respuesta es $B_{ac} \propto \frac{\partial B}{\partial H}$, que está directamente relacionada con la susceptibilidad magnética χ de la muestra. De esta manera, un salto en B , que corresponde a un pico en χ , se verá como un pico en B_{ac} como se esquematiza en la Fig. 2.8.

Así, la técnica ac nos permite medir la susceptibilidad magnética de la muestra, que depende fundamentalmente de su temperatura T , del campo aplicado H_{dc} y de su historia térmica y magnética[17]. En nuestro experimento, el campo ac es generado excitando la bobina situada en el chip con una corriente $I_b = i_o \sin(2\pi ft)$ de amplitud i_0 variable. Para ello, convertimos la excitación proveniente de la referencia del amplificador Lock-In a corriente utilizando un convertor tensión corriente implementado utilizando un amplificador operacional UA741 en modo seguidor. Utilizando un amplificador Lock-In DSP *SignalRecovery*7280, medimos la respuesta en módulo y fase respecto de la excitación ac de la sonda Hall de detección a la frecuencia f [ver Fig. 2.9]. Simultáneamente medimos la respuesta de la misma sonda a la frecuencia $3f$. Esta señal es proporcional a la componente no lineal de mayor orden luego de la señal $2f$ que corresponde a términos de disipación[3]. Para acondicionar la señal de manera de optimizar la relación señal-ruido, la misma es preamplificada x5000 utilizando un pre-amplificador *StanfordResearch*560 acoplado con un filtro pasa banda.

En general, para el estudio por magnetización ac se define lo que se conoce como transmitividad[18]

$$T'(T) = \frac{B'_{ac}(T) - B'_{ac}(T \ll T_c)}{B'_{ac}(T \gg T_c) - B'_{ac}(T \ll T_c)}, \quad (2.2)$$

donde $B'_{ac}(T) = B(T) \cos \phi$ es la componente en fase con la excitación de la respuesta de la sonda en el primer armónico. Esta magnitud es una susceptibilidad normalizada.

En el estado normal $T' = 1$ y en el estado superconductor $T' = 0$. El valor de T' es entonces creciente con la fracción no apantallada del campo externo.

También se define, para el estudio de la respuesta del tercer armónico, la cantidad T_{h3} de la siguiente forma

$$|T_{h3}|(T) = \frac{B_3(T)}{B'_{ac}(T \gg T_c) - B'_{ac}(T \ll T_c)}, \quad (2.3)$$

donde $B_3(T)$ es el módulo de la respuesta en el tercer armónico. Un valor no nulo de esta magnitud indica que la respuesta del sistema es no lineal, lo que en general en el caso de vórtices se asocia a una respuesta magnética irreversible.[3]

2.3. Decoración magnética

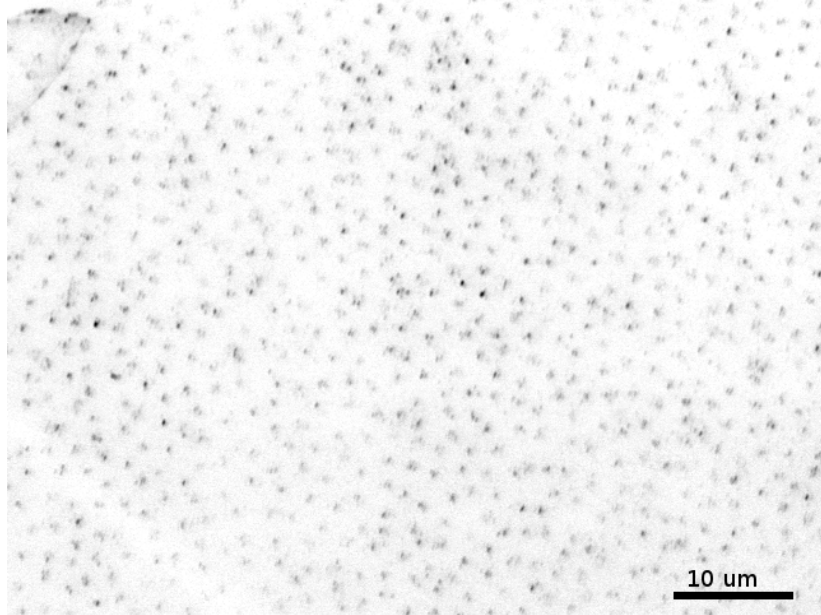


Figura 2.10: Decoración magnética de una muestra macroscópica de Bi-2212. Los puntos grises corresponden a los cúmulos de Fe que se depositaron decorando las posiciones de los vórtices.

La decoración magnética es una técnica experimental utilizada para observar la red de vórtices en el espacio real. Esta técnica consiste en evaporar, a bajas temperaturas (~ 4 K), pequeñas partículas que por fuerzas magnéticas se depositan sobre los núcleos de los vórtices[19]. Debido a que cada vórtice constituye una modulación del campo magnético local $\vec{h}(\vec{r})$, que es máximo en el núcleo del vórtice y decae en una distancia $r = \lambda$, existe un gradiente de campo que atrae a las partículas magnéticas hacia el centro del vórtice. De esta forma las partículas se acumulan en torno al núcleo del vórtice en una distancia del orden de λ y las posiciones de los vórtices quedan así decoradas. Los montículos de partículas permanecen adheridos a la superficie de la muestra mediante fuerzas de van der Waals[20], lo que permite calentar la muestra a

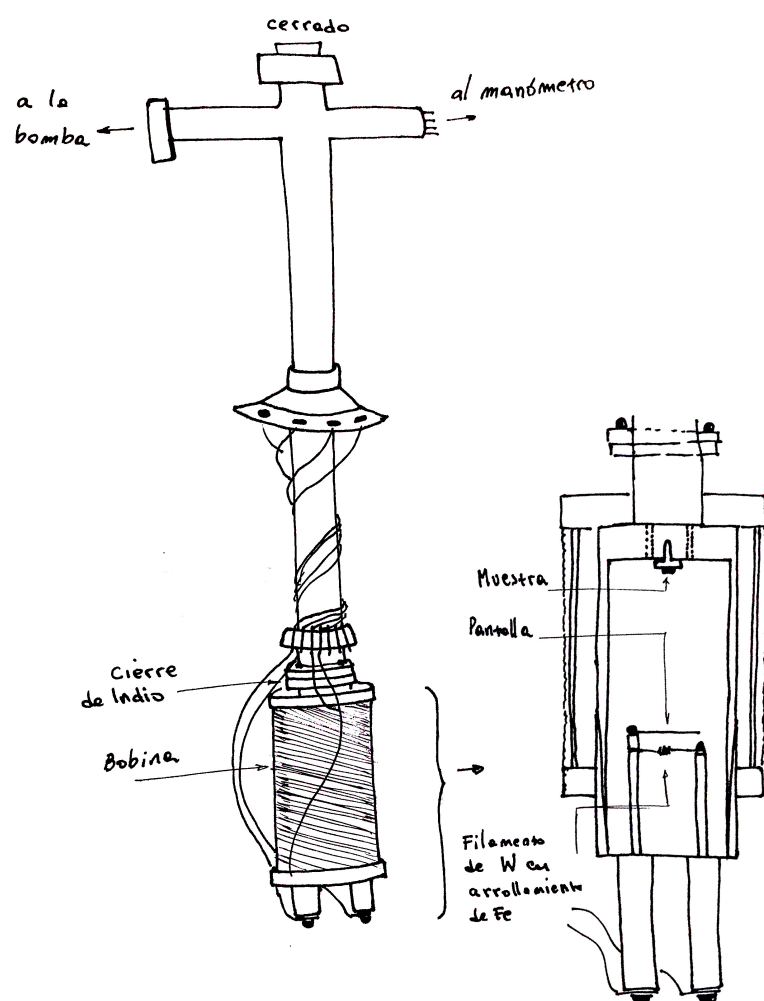


Figura 2.11: Esquema del dispositivo experimental utilizado para realizar las decoraciones magnéticas.

temperatura ambiente y observar el patrón superficial con un microscopio electrónico de barrido. En la figura 2.10 se muestra un ejemplo de una decoración magnética sobre una muestra macroscópica de Bi-2212.

En la figura 2.11 se esquematiza el equipo con el que se realizaron las decoraciones magnéticas. La muestra se encuentra en una cámara de vacío donde se produce la evaporación de las partículas magnéticas mediante el calentamiento de un filamento de tungsteno con un arrollamiento de hierro hasta temperaturas mayores a la fusión del material magnético, $T \sim 2000$ K. Este proceso produce la evaporación de átomos de hierro en un tiempo característico de un segundo.

La evaporación de hierro se produce en gas He a presiones del orden de los cientos de mTorr. A estas presiones el camino libre medio de las partículas de hierro es del

orden de los μm . En el proceso de difusión de los átomos de hierro se producen entonces colisiones con los átomos de He que los termalizan a la temperatura del gas. Además, los átomos de hierro colisionan entre sí formando cúmulos aproximadamente esféricos con diámetros del orden de 50\AA [21]. Los cúmulos con momento magnético \vec{M} difunden en la cámara y cuando se encuentran a una distancia de la muestra del orden de $\lambda \sim 0,2\mu m$ son atraídos hacia las posiciones de los vórtices. Esta atracción es producida por la fuerza magnética

$$\vec{F}_m = (\vec{M} \cdot \nabla) \vec{h}(\vec{r}), \quad (2.4)$$

donde $\vec{h}(\vec{r})$ es el campo local, cuya dirección es paralela al campo externo y a la dirección de los vórtices, a una distancia r del centro del vórtice. El valor máximo de $\vec{h}(\vec{r})$ se encuentra en el centro del vórtice, mientras que el mínimo se encuentra a una distancia que depende de la relación entre el parámetro de red a de la red de vórtices y λ [22]. Debido a la presión que ejerce el campo aplicado sobre la materia de vórtices se observa que a disminuye para valores de campo mayores, por lo que a medida que B aumenta los vórtices comienzan a solaparse y el gradiente de campo magnético disminuye. Esto constituye una limitación para la técnica de decoración magnética para distinguir vórtices individuales a altos campos.

Para decorar las posiciones de los vórtices es necesario que las partículas tengan una energía magnética mayor que la energía térmica, esto quiere decir que $E_m \sim M\Delta H > k_B T$, donde ΔH es la diferencia entre los valores máximo y mínimo del campo magnético local[23]. En consecuencia, para que los cúmulos sean efectivamente atraídos a los núcleos de los vórtices deben tener un tamaño mayor al valor crítico $V_c = \frac{k_B T}{m\Delta H}$, donde m es el momento magnético por unidad de volumen de los cúmulos. Para un valor de ΔH suficientemente bajo, suponiendo la temperatura constante, el tamaño crítico será del orden de la separación entre vórtices y no será posible distinguir vórtices individuales. Esto constituye una segunda limitación para la técnica de decoración magnética aplicada tanto a bajos campos (típicamente campos menores a 1 G) como a campos altos (del orden de 100 G). Para reducir al máximo esta limitación es que se trabaja a temperaturas de He líquido y se utiliza hierro como partícula magnética, cuyo m es de los más grandes que se pueden obtener. En una decoración, el tamaño de los cúmulos resulta entonces crítico para tener éxito en los experimentos. Para un determinado material a una temperatura y campo magnético dados existe un valor óptimo de tamaño de cúmulo. Para regular el tamaño de los cúmulos lo que se hace es controlar la presión del gas de He en la cámara de decoración. La presión del gas determina la probabilidad de colisión de los átomos de hierro, de manera que aumentando la presión se aumenta el tamaño de los cúmulos de hierro y viceversa. Experimentalmente se ha observado

que decorar a una presión de tan sólo un 5% mayor o menor que la óptima resulta en una mala decoración y no pueden observarse individualmente a los vórtices. Para presiones mayores que la óptima se obtiene una decoración *sobreexpuesta* (o “*pasada*”) en la que se forma una película de hierro en toda la muestra. Para presiones menores se obtiene una decoración *tenue* y las posiciones de los vórtices no se resuelven con el contraste suficiente.

La muestra debe estar térmicamente estable, no deben producirse fluctuaciones de temperatura demasiado grandes. Una temperatura muy alta producirá el movimiento de vórtices y si se supera la temperatura crítica del material la desaparición de los mismos. Para el Bi-2212 la diferencia entre la temperatura de decoración y la T_c es de 90K. En los experimentos realizados la muestra se encuentra anclada térmicamente a la temperatura del baño de He líquido a través de un tornillo que sujeta el portamuestras a la cámara de cobre sumergida en el baño. Además, debido a que el filamento de tungsteno se calienta hasta temperaturas del orden de los 2000K durante la evaporación, se coloca una pantalla de cobre entre la muestra y el filamento de manera de absorber la radiación producida por el filamento. Este apantallamiento logra que la temperatura de la muestra se incremente en tan solo 1K durante la decoración.[\[24\]](#)

El proceso de decoración consiste en enfriar la muestra en presencia de campo magnético (*field cooling*), desde temperatura ambiente hasta 4,2K. Para reducir la evaporación de He primero se enfría a temperatura de nitrógeno líquido (~ 77 K) y luego hasta 4,2 K. A esta temperatura se realiza la decoración magnética como se describió anteriormente. Finalmente, se retira la muestra del baño de He líquido y se deja calentar a temperatura ambiente para observar el patrón de Fe con un SEM.

Capítulo 3

Diagrama de fases y salto de entropía de la materia de vórtices nanocristalina

El estudio de las propiedades magnéticas es esencial para entender el fenómeno de superconductividad. Con el avance de la tecnología y la electrónica se ha reducido continuamente el tamaño de los dispositivos y es necesario comprender qué sucede con la superconductividad cuando reducimos el tamaño del sistema a escalas microscópicas. Un estudio de gran relevancia para aplicaciones es el de la transición de fusión de la materia de vórtices. Por encima de este valor los vórtices son móviles y por lo tanto al circular una corriente por el material el movimiento de vórtices genera disipación de energía. Por debajo de este valor los vórtices se encuentran formando un sólido y la corriente crítica aumenta. Como se mencionó en la sección 1, se pretende estudiar si al reducir el tamaño de la materia de vórtices la temperatura de fusión de los vórtices disminuye. Para ello se estudia una cantidad conocida como transmitividad que es una susceptibilidad normalizada, de manera que una transición de fase de primer orden corresponde a observar un pico en la transmitividad. Este pico se conoce como pico paramagnético ya que corresponde a un máximo. El estudio de la transmitividad, además de permitir identificar la transición de primer orden permite también conocer el salto en B

$$\Delta B = (T' - 1) \frac{\pi H_{ac}}{2}, \quad (3.1)$$

y el salto en la entropía de fusión a través de la relación de Clausius-Clapeyron[25][26]

$$\Delta S = -\frac{\phi_0 d}{4\pi} \frac{\Delta B}{B_{FOT}} \frac{dH_{FOT}}{dT} \quad (3.2)$$

siendo H_{ac} el módulo de la perturbación magnética, ϕ_0 el cuanto de flujo magnético,

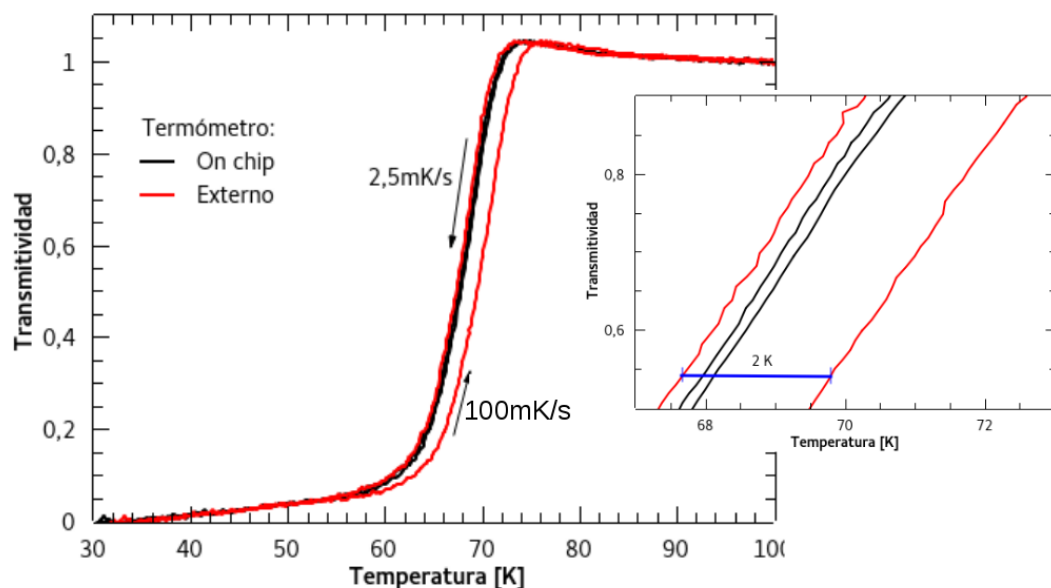


Figura 3.1: Curvas de transmitividad vs temperatura. La curva negra corresponde a medir la temperatura con el termómetro incorporado en el chip. La curva roja corresponde a medir la temperatura con un termómetro en el portamuestra pero fuera del chip. En el *insert* se muestra un acercamiento a la curva donde se observa que el comportamiento histerético observado con un termómetro externo es en realidad un desacople térmico entre el termómetro y la muestra.

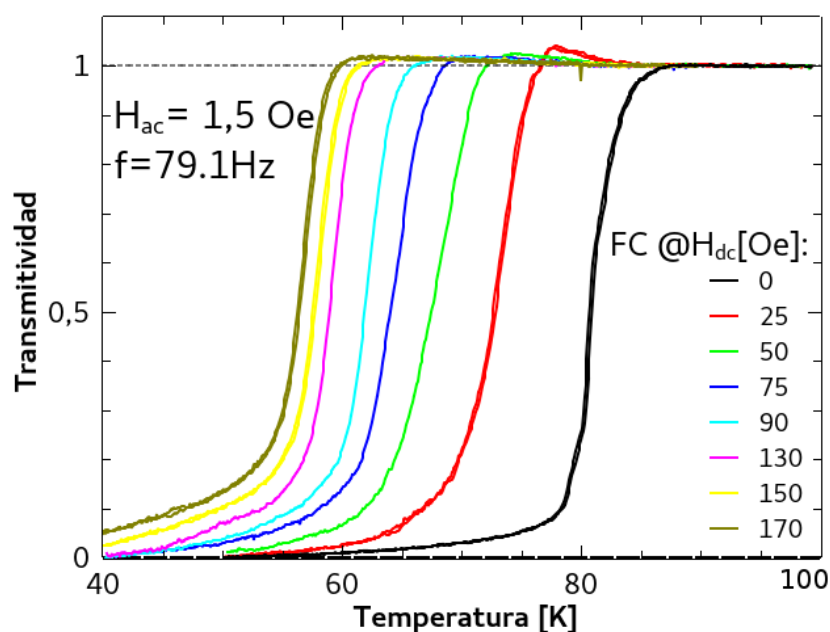


Figura 3.2: Curvas *zero field cooling* y *field cooling* de transmitividad a distintos valores de campo aplicado. En línea de trazos se marcó la línea $T'=1$ correspondiente al valor de saturación del estado normal en que el campo penetra completamente la muestra.

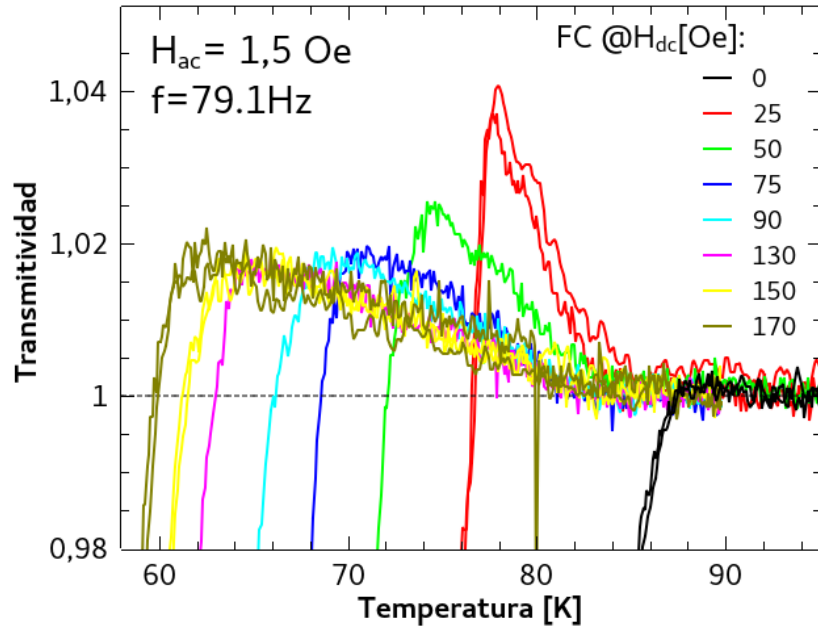


Figura 3.3: Detalle de los picos paramagnéticos de la figura 3.2

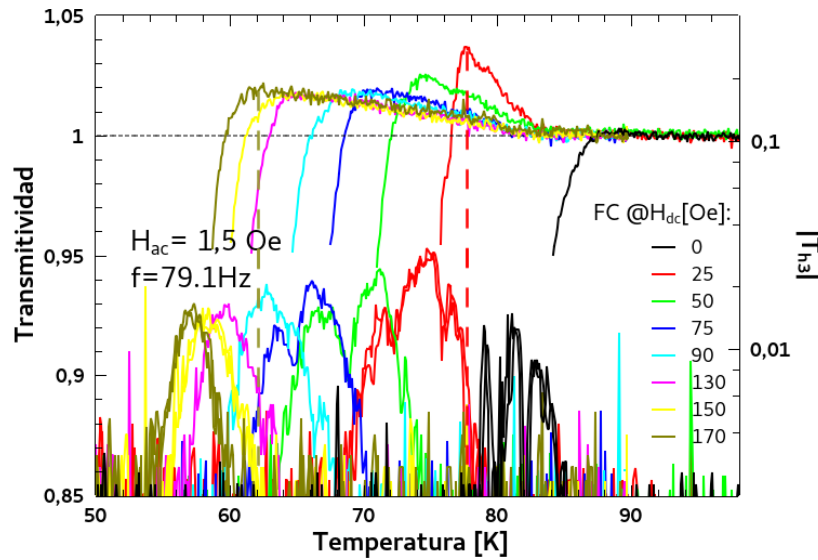


Figura 3.4: Curvas de transmitividad vs temperatura superpuestas con curvas de $|T_{h3}|$ vs temperatura. En la parte superior se encuentran las curvas de transmitividad. En la parte inferior se encuentran las curvas de $|T_{h3}|$. Las curvas de $|T_{h3}|$ evidencian comportamientos no lineales en la susceptibilidad, relacionados con la línea de irreversibilidad H_{IRR} . [3]

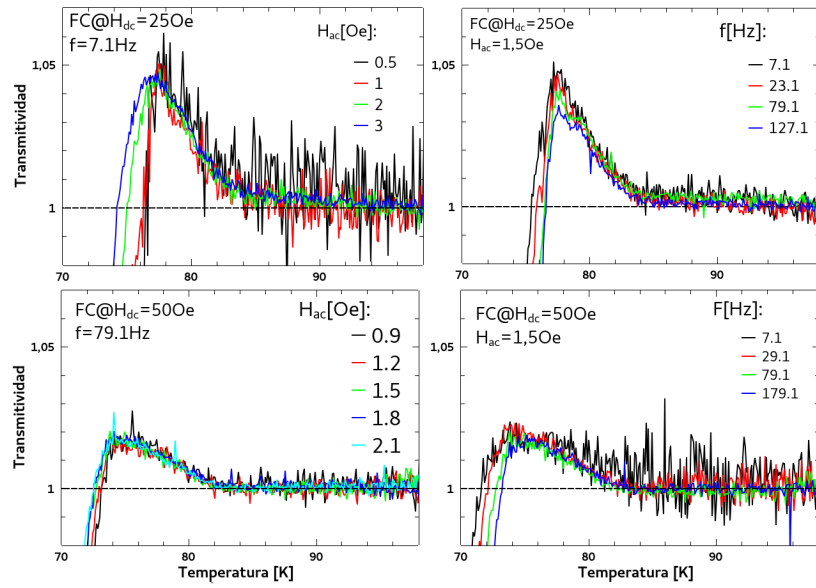


Figura 3.5: Curvas de transmitividad vs temperatura para distintos valores de frecuencia y excitación AC. No se observa variación en la posición en temperatura de los picos con la frecuencia ni el módulo de la excitación.

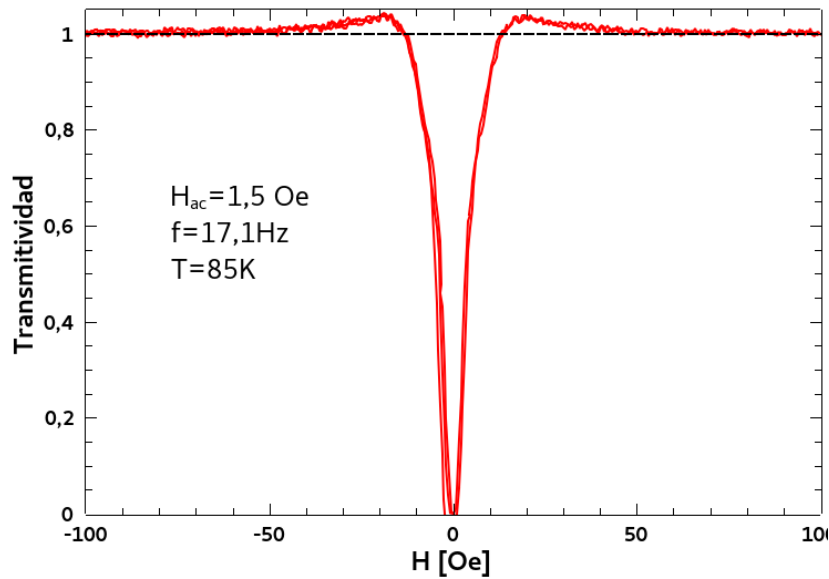


Figura 3.6: Curva típica de transmitividad vs campo aplicado. En negro se grafica la línea $T'=1$ correspondiente al valor de saturación del estado normal.

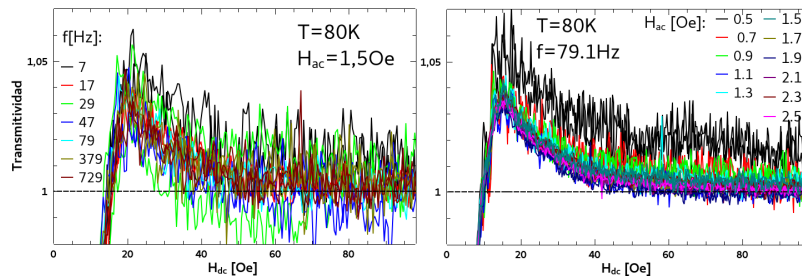


Figura 3.7: Curvas de transmitividad vs campo aplicado para distintos valores de frecuencia y módulo de la excitación. Se observa que más allá del ruido las curvas se superponen indicando que no hay dependencia de la posición y la altura del pico con estos parámetros.

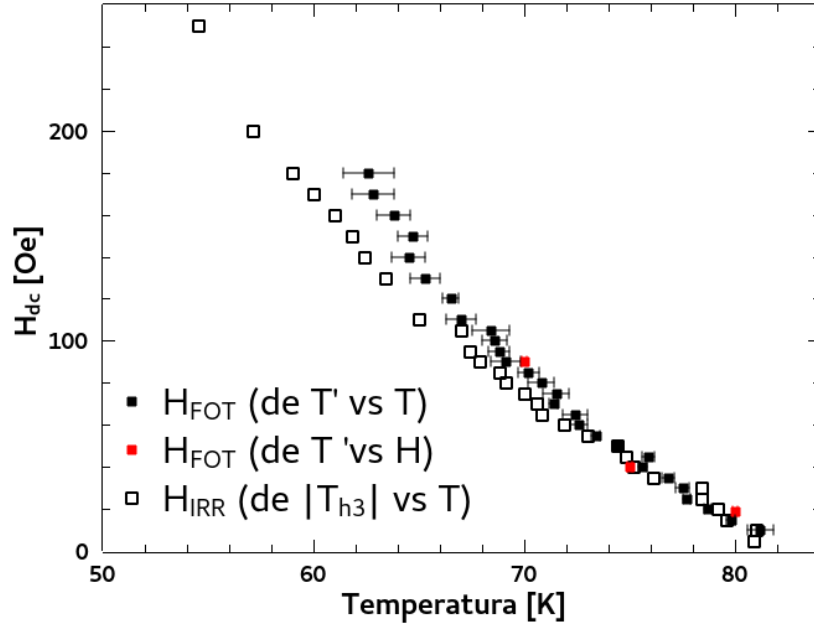


Figura 3.8: Diagrama de fases de la muestra microscópica medida en esta tesis (figura 2.5). Con cuadrados negros llenos se grafican los valores de H_{FOT} obtenidos de ciclos de transmitividad vs temperatura. Con cuadrados rojos llenos se grafican los valores de H_{FOT} obtenidos a partir de ciclos de transmitividad vs campo aplicado. Con cuadrados negros vacíos se grafican los valores de H_{IRR} obtenidos a partir de mediciones de $|T_{h3}|$ vs temperatura.

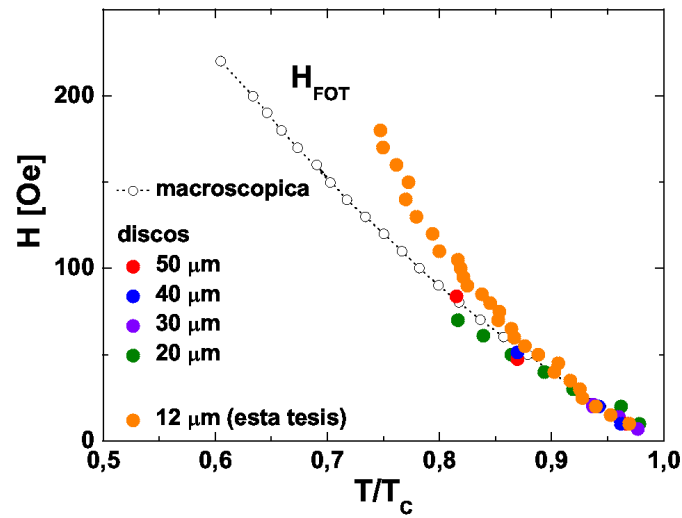


Figura 3.9: Línea de transición de primer orden de discos micrométricos (círculos llenos) y muestras macroscópicas (círculos vacíos).^[4]

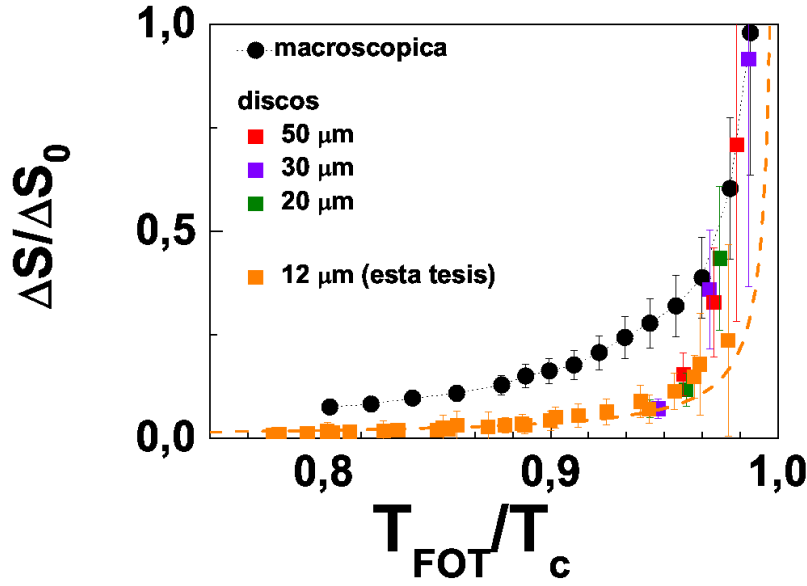


Figura 3.10: Salto de entropía normalizado por el salto de entropía a campo nulo. En negro se presentan los datos de muestras macroscópicas. En color se presentan datos de discos microscópicos.[4]

$d \approx 15 \text{ \AA}$ la distancia entre planos de Cu-O y $B_{FOT}(T)$ el campo correspondiente a la transición de fusión. Para el salto de entropía se consideró un modelo con acople puramente electromagnético y se predijo que[26]

$$\Delta S = \frac{\mu}{\pi} \frac{k_B}{1 - (T_{FOT}/T_c)^2}, \quad (3.3)$$

donde μ es una constante numérica, $T_{FOT}(B)$ es la temperatura de la transición de fusión y T_C la temperatura crítica superconductor.

En este trabajo se utilizó un chip en el cual la sonda de detección se encuentra acompañada de la bobina de excitación, un meandro de Au para medir la temperatura y la sonda de referencia (ver figura 2.6). Esto es una ventaja respecto a las mediciones anteriores realizadas en el grupo ya que anteriormente se trabajaba con un termómetro externo al chip aunque dentro del mismo portamuestras. Al tener un termómetro externo se produce un mayor gradiente de temperatura entre el termómetro y la muestra lo que se traduce en las curvas de transmitividad como una aparente histéresis en el comportamiento magnético. Una forma de resolver este problema es enfriando a una velocidad lenta de manera de esperar a que la temperatura sea homogénea. En la figura 3.1 se muestran dos curvas de transmitividad donde el enfriamiento se hace a una velocidad lenta, de 2,5mK/s, y el calentamiento a una velocidad rápida, de 1K/s. Se observa que enfriando lentamente el sistema llega al equilibrio y el valor reportado por el termómetro externo coincide con el termómetro *on-chip*. Al trabajar a velocidades más rápidas la temperatura reportada por el termómetro externo se aleja del valor real de la temperatura en la muestra aproximadamente 2 K. Por lo tanto el uso

de un termómetro *on chip* representa una importante ventaja experimental ya que se puede reducir el tiempo de medición en un factor 40. La limitación que se tiene en velocidad es el tiempo de integración del Lock-In. En particular, para muestras muy pequeñas se desea trabajar integrando durante mayor tiempo para mejorar la relación señal-ruido. Por esta razón se trabajó a velocidades lentas, de 2,5mK/s. Se tomó este criterio para mantener el protocolo de trabajo. Sin embargo en un futuro se recomienda aumentar la velocidad de enfriamiento hasta llegar al limite mencionado anteriormente.

En la figura 3.2 se muestran curvas de transmitividad ZFC ($H_{dc}=0$) y FC ($H_{dc} \neq 0$) para distintos valores de campo aplicado a la muestra de la figura 2.5. Para valores de $T > 90K$ se observa que las curvas convergen a $T' = 1$, que corresponde a la transmitividad del estado normal. Para valores de T suficientemente bajo las curvas convergen a $T' = 0$ que corresponde al estado superconductor, en el caso de la curva ZFC para $T < 60K$ se observa que el sistema ya ha alcanzado el valor $T' = 0$, para las curvas FC de mayor campo se debe bajar la temperatura hasta valores más bajos para ver la saturación. Para $H_{dc} = 0$ el apantallamiento comienza a verse a $T_c = 86K$. Para valores de campo no nulos se observa que el apantallamiento comienza a notarse a temperaturas menores, a medida que aumenta el campo la temperatura a la cual se comienza a observar el apantallamiento es menor. Se observa además un pico en la transmitividad a temperaturas mayores a la cual se comienza a observar el apantallamiento. Este pico es lo que se conoce como pico paramagnético, ya que es un aumento en B_{ac} y se asocia a la transición de fase de primer orden del líquido de vórtices.[26] Se considera que la temperatura de fusión de la materia de vórtices T_{FOT} (FOT por las siglas en inglés *first order transition*) corresponde a la temperatura en la cual el pico paramagnético toma el máximo valor. En la figura 3.3 se realizó un acercamiento a las posiciones de los picos paramagnéticos. Se observa que el valor de T_{FOT} disminuye al aumentar el campo aplicado así como la altura del pico. El ancho de los picos resulta mayor que el reportado para muestras macroscópicas. En muestras macroscópicas la altura del pico disminuye abruptamente con el campo aplicado y la transición deja de ser observable para campos mayores a 100G[4]. En nuestro caso se observa que para un campo $H_{dc} = 25Oe$ el pico paramagnético tiene un máximo de altura y a medida que el campo aumenta la altura del pico disminuye, pudiéndose observar hasta campos de 170 Oe.

En la figura 3.4 se muestran curvas del módulo del tercer armónico, superpuestas con las curvas de transmitividad. La magnitud $|T_{h3}|$ indica que la respuesta del sistema es no lineal, lo cual se asocia a un comportamiento irreversible.[3] Se define la línea de irreversibilidad $H_{IRR}(T)$ a partir de la relación inversa. Es decir, se define $T(H_{IRR})$ como el valor de temperatura a partir del cual se comienza a observar un valor no nulo de $|T_{h3}|$ en un experimento FC con un campo aplicado $H=H_{IRR}$. Se observa que

Diagrama de fases y salto de entropía de la materia de vórtices nanocristalina

para la curva de $H_{dc} = 0$ el módulo del tercer armónico se separa del nivel de ruido a una temperatura menor a la cual se comienza a observar el apantallamiento del campo debido a la transición superconductora. Para $H_{dc} \neq 0$ se observa que la diferencia es nula para campos bajos y aumenta con el campo aplicado.

En la figura 3.5 se observa que tanto la posición del pico como su altura no depende de frecuencia ni del módulo de la excitación alterna. Esto demuestra que el pico paramagnético es la manifestación de una verdadera transición de fase termodinámica.

En la figura 3.6 se muestra un *loop* de Transmitividad vs H_{dc} . Se observan los picos paramagnéticos, nuevamente con un ancho mucho mayor al característico para la transición de fase de líquido de vórtices.[26] En la figura 3.7 se muestra la dependencia del pico paramagnético con la frecuencia y el módulo de la excitación alterna. En ambos casos se observa que la posición del pico no depende de los parámetros mencionados, tal como sucede en las mediciones en función de temperatura. La ventaja de la medición en temperatura respecto de estas últimas es que en las primeras se trabaja a un campo constante. En particular, como se mencionó al comienzo de este capítulo, teniendo un termómetro incorporado en el chip, la medición de temperatura es muy precisa. Ciertamente se tiene muy buena precisión en la medición de inducción magnética gracias al uso de sondas Hall de gases bidimensionales donde la sonda de referencia se encuentra también en el chip. Sin embargo, se observó una dependencia del coeficiente Hall con temperatura. Esto implica que en las mediciones de transmitividad vs campo magnético se tiene un error sistemático ya que la calibración de las sondas se realizó a temperaturas mayores a la temperatura crítica de la muestra. Como se mencionó anteriormente, la limitación en velocidad de medición está dada por el tiempo de integración del *Lock-In* por lo que ambos tipos de mediciones resultan igualmente lentas en órdenes de magnitud. Otro detalle a tener en cuenta son las mediciones realizadas en el grupo. Históricamente se realizan curvas de transmitividad vs temperatura en este tipo de experimentos de manera que para poder comparar las curvas antes de proceder al estudio del diagrama de fases es conveniente realizar estas mediciones.

En la figura 3.8 se presenta el diagrama de fases obtenido a partir de las curvas de transmitividad y $|T_{h3}|$. En color negro se grafican los datos obtenidos a partir de las curvas de transmitividad vs temperatura (curvas de enfriamiento) y en rojo se grafican los obtenidos a partir de los *loops* de transmitividad vs campo aplicado. Se puede ver que los datos medidos a través de ambos métodos coinciden dentro de los errores. Con símbolos vacíos se grafica la línea de irreversibilidad H_{IRR} . Como en otras muestras, se observa que la línea de irreversibilidad coincide con la línea de transición de primer orden hasta un valor de campo en el cual se separan. La línea de irreversibilidad sigue por debajo de la línea de transición de primer orden. En la literatura se ha reportado

que la línea de irreversibilidad es dependiente de la frecuencia de excitación. Esto se debe a que, a diferencia de la línea de fusión, la línea de irreversibilidad no corresponde a una transición de fase termodinámica.[3] En la figura 3.8 se muestra H_{IRR} a una única frecuencia para mostrar que H_{FOT} y H_{IRR} son en efecto líneas distintas.

En la figura 3.9 se compara la muestra estudiada en esta tesis con muestras medidas anteriormente en el grupo. Las muestras medidas anteriormente son cristales macroscópicos y discos de Bi-2212 de diámetros entre 20 y 50 μm crecidos en otro laboratorio de manera que las propiedades físicas no son las mismas entre estas muestras y la que se midió en este trabajo. Tanto los discos como la muestra macroscópica medidos anteriormente partieron de un mismo cristal de Bi-2212. Se observa que la curva correspondiente al disco medido en este trabajo difiere en la pendiente con la que se acercan a T_c respecto de los discos medidos anteriormente. A diferencia de las muestras microscópicas anteriores que se encuentran cercanas a la línea correspondiente a muestras macroscópicas, los valores correspondientes al disco medido en este trabajo se encuentran marcadamente por encima de esta línea. A pesar de que se normalizaron las curvas respecto de sus respectivas T_c no es suficiente para comparar ambos sistemas. Existen otras variables como el nivel de dopaje de oxígeno y la densidad de defectos, entre otras, que pueden explicar fácilmente esta diferencia en los diagramas de fases.[27][28]

En la figura 3.10 se grafica el salto de entropía de la transición de primer orden. Tal como se observó en las mediciones realizadas anteriormente se observa que el salto de entropía asociado a la transición de fusión es menor para sistemas microscópicos que el reportado para sistemas macroscópicos. Una posible explicación es que la fase ordenada, es decir el vidrio de Bragg, se presente de manera más desordenada en los sistemas microscópicos, de manera que el salto de entropía, que está relacionado al desorden, es menor en los sistemas micrométricos. Una diferencia experimental que se destaca es que para la muestra medida en este trabajo se midieron curvas de transmitividad a campos relativamente altos, y por lo tanto con temperaturas de fusión bajas. Por otro lado, en las muestras medidas anteriormente se midió a campos muy bajos de manera de observar el pico paramagnético muy cerca de la temperatura de fusión. Esto permitió hacer una mejor extrapolación al valor del salto de entropía a campo $H_{dc} = 0$. La limitación que se tuvo en este trabajo es que al ser la muestra tan pequeña se trabajó con excitaciones mayores a las aplicadas en otros experimentos. En general se trabaja con excitaciones menores a 1 G y en este trabajo se usaron excitaciones de hasta 3G. Para que la excitación sea realmente perturbativa se debió trabajar a campos mayores a 25G de modo que no se tiene mucha información sobre qué sucede a campos bajos. Al ser una transición de primer orden se tiene que el salto de entropía crece

abruptamente para $T_{FOT} \approx T_c$ por lo que cualquier tipo de extrapolación de nuestros resultados para obtener el valor del salto a $T = T_c$ tendrá un error demasiado grande. Los errores reportados en la figura 3.10 corresponden a suponer una dependencia exponencial del salto de entropía con la temperatura y de esta manera extrapolar al valor de ΔS_0 . Se aclara esto ya que el modelo propuesto anteriormente no corresponde a una dependencia exponencial sino que presenta una divergencia en $T=T_c$. En la Fig. 3.10 se ajustaron los datos medidos en este trabajo por una curva como la descrita por la ec. (3.3) y se observó que para valores de temperatura bajo la curva es un buen ajuste pero comienza a separarse de los valores experimentales para temperaturas cercanas a T_C lo que sugiere que deben considerarse otro tipo de interacción además de la magnética para el cálculo del salto de entropía.

Capítulo 4

Propiedades estructurales de cuboides de Bi-2212 micrométricos

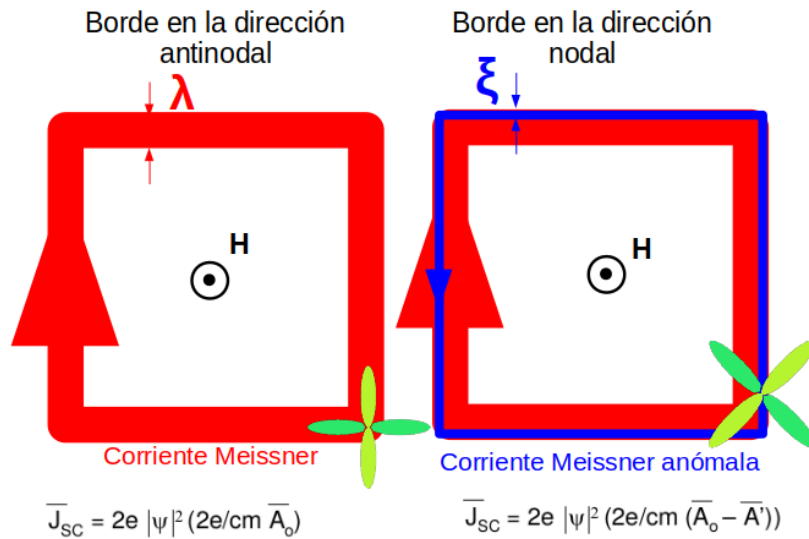


Figura 4.1: Esquema de corrientes Meissner (rojo) y corriente Meissner anómala (azul). Mientras que la corriente Meissner decae en una distancia del orden de λ , la corriente Meissner anómala, asociada a la creación de estados ligados de Andreev superficiales, decae en una distancia del orden de ξ .

Se trabajó también con muestras ya fabricadas en el grupo, en particular con cuboides micrométricos del mismo material con el que se trabajó en la microfabricación de muestras, Bi-2212. En lugar de estudiar las propiedades magnéticas de los nanocristales de vórtices se hicieron experimentos de decoración magnética para estudiar sus propiedades estructurales. Durante la fabricación de estos cuboides se identificaron los ejes a-b del material superconductor de manera de fabricar un grupo de cuboides con los ejes a y b paralelos a los bordes de la muestra y otro grupo con los ejes a y b a 45° del borde. Se ha reportado que el parámetro de orden en el Bi-2212 es anisotrópico, como sucede en los cupratos superconductores. En estos sistemas el parámetro de

orden superconductor presenta una simetría tipo d . [29][30][31] Esta simetría implica que existen un par de direcciones perpendiculares a lo largo de las cuales el parámetro de orden superconductor se anula. En los cupratos se ha observado que las direcciones nodales coinciden con las direcciones a-b. Cuando las direcciones nodales son paralelas a los bordes de las muestras surge la aparición de estados ligados conocidos como estados ligados de Andreev superficiales (ASBS) que dan lugar a una disminución en las corrientes Meissner de apantallamiento, en una distancia del orden de ξ . [32][33] En la figura 4.1 se esquematiza el efecto de los ASBS sobre la corriente Meissner de apantallamiento. Una parte del estudio realizado en este capítulo se enfoca en determinar el efecto de estos estados ligados sobre las propiedades estructurales y termodinámicas de la red de vórtices. Al ser un fenómeno superficial se trabaja con muestras microscópicas de manera de maximizar el efecto.

4.1. Efectos de reducción de tamaño en cuboides

En la figura 4.2 y 4.3 se muestran decoraciones de cuboides de Bi-2212. Acompañando las imágenes de las decoraciones se muestran triangulaciones de Delaunay correspondientes a cada cuboide y la transformada de Fourier de las posiciones de los vórtices. Ya que ξ es mucho menor que λ no se observa un cambio apreciable en el ancho del cinturón Meissner, correspondiente a la distancia al borde (del orden de λ) en la que se producen las corrientes de apantallamiento y por lo tanto no hay presencia de vórtices. Las regiones azules resaltadas en las triangulaciones de las figuras 4.2 y 4.3 corresponden a zonas de defectos. A pesar de que a campos bajos el desorden es dominante, para las muestras antinodales se observan planos compactos paralelos a alguno de los lados del cuboide. Esto no es claro para las muestras nodales. En estas últimas se observan planos compactos orientados en ángulos no paralelos a los lados de las muestras.

Se estudió la energía de interacción por vórtice por unidad de línea de las distintas muestras decoradas y se observó que la energía decae cerca de los bordes. En las Figs. 4.4 y 4.5 se muestran los mapas de energías de interacción de las muestras analizadas. En la Fig. 4.6 se muestran histogramas de energía por capas de ancho aproximadamente igual al parámetro de red de la estructura de vórtices. En estos histogramas se puede observar que la distancia a la cual se alcanza el valor de energía de interacción del interior es de algunos parámetros de red. Esto corresponde a un porcentaje importante de vórtices con energía de ligadura menor a la energía de interacción de *bulk*, considerando que las muestras son de menos de 20 parámetros de red de lado.

En la Fig. 4.7 se presentan histogramas de energías, ahora de las muestras comple-

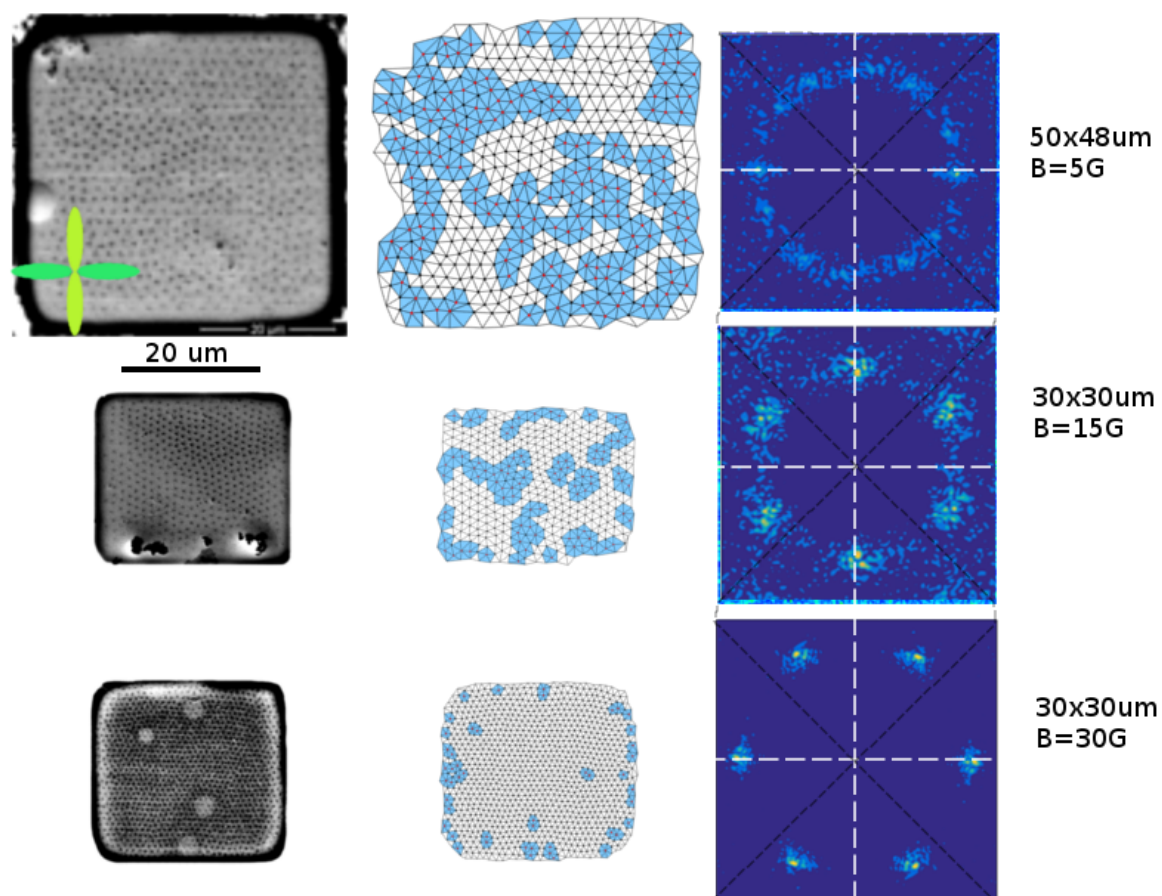


Figura 4.2: De izquierda a derecha se muestran imágenes tomadas con SEM de decoraciones magnéticas, la triangulación de Delaunay asociada a las posiciones de los vórtices y la transformada de Fourier asociada a la red de vórtices. Las muestras son cuboides con las direcciones antinodales paralelas a los bordes de la muestra. Se esquematizan las direcciones nodales y antinodales del parámetro de orden superconductor en color verde.

tas, donde se observa que para mayores campos la energía de interacción más probable aumenta con el campo aplicado. Las distribuciones de energía presentan una dispersión asimétrica con una cola hacia energías menores, correspondiente a los vórtices cercanos a la superficie. En líneas de trazo se destacan las energías de interacción más probables correspondientes a muestras macroscópicas de Bi-2212 con el mismo campo aplicado respectivamente. Se observa que las energías de moda observadas en muestras microscópicas es sistemáticamente mayor que las observadas para muestras macroscópicas. Esta diferencia está asociada a una energía de confinamiento. La forma de las muestras, al no poseer la simetría de la red de vórtices, compite con la energía de la red dando lugar a defectos cercanos a la superficie. En las Figs. 4.2 y 4.3 se observa que en las superficies es donde se acumula la mayor cantidad de defectos. La energía de interacción media de una muestra macroscópica puede descomponerse en la energía de la red perfecta y la energía de *pinning*: $\langle \epsilon_{int}^{macro} \rangle = \epsilon_p^{macro} + \epsilon^{perf}$. En el caso de muestras mesoscópicas debe añadirse a este valor el término de confinamiento: $\langle \epsilon_{int}^{micro} \rangle = \epsilon_p^{micro} + \epsilon^{perf} + \epsilon_{conf}$. Si se considera en una primera aproximación que la energía de *pinning* es la misma

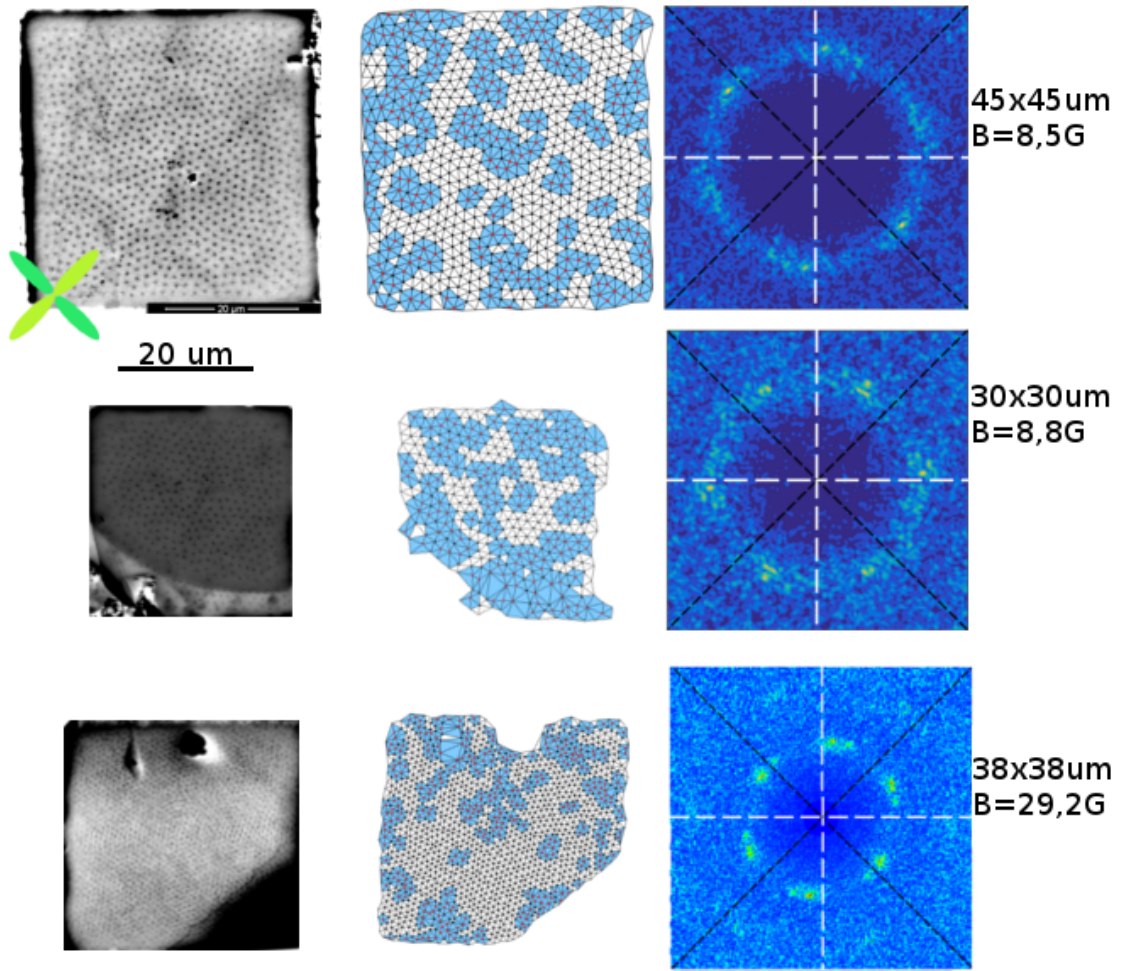


Figura 4.3: De izquierda a derecha se muestran imágenes tomadas con SEM de decoraciones magnéticas, la triangulación de Delaunay asociada a las posiciones de los vórtices y la transformada de Fourier asociada a la red de vórtices. Las muestras son cuboides con las direcciones nodales paralelas a los bordes de la muestra. Se esquematizan las direcciones nodales y antinodales del parámetro de orden superconductor en color verde.

para muestras macroscópicas y microscópicas entonces se puede calcular la energía de confinamiento como

$$\epsilon_{conf} = \langle \epsilon_{int}^{micro} \rangle - \langle \epsilon_{int}^{macro} \rangle. \quad (4.1)$$

Se define el coeficiente de confinamiento como la energía de confinamiento normalizada por el valor medio de la energía de interacción mesoscópica:

$$\delta_{conf} = \frac{\epsilon_{conf}}{\langle \epsilon_{int}^{micro} \rangle}, \quad (4.2)$$

en la Fig. 4.8 se muestran los coeficientes de confinamiento correspondientes a las muestras estudiadas. Se puede observar que a campos menores a 10 G la energía de interacción está dominada por el confinamiento. A medida que se incrementa el campo externo el efecto del confinamiento se ve apantallado por la presión del campo magnéti-

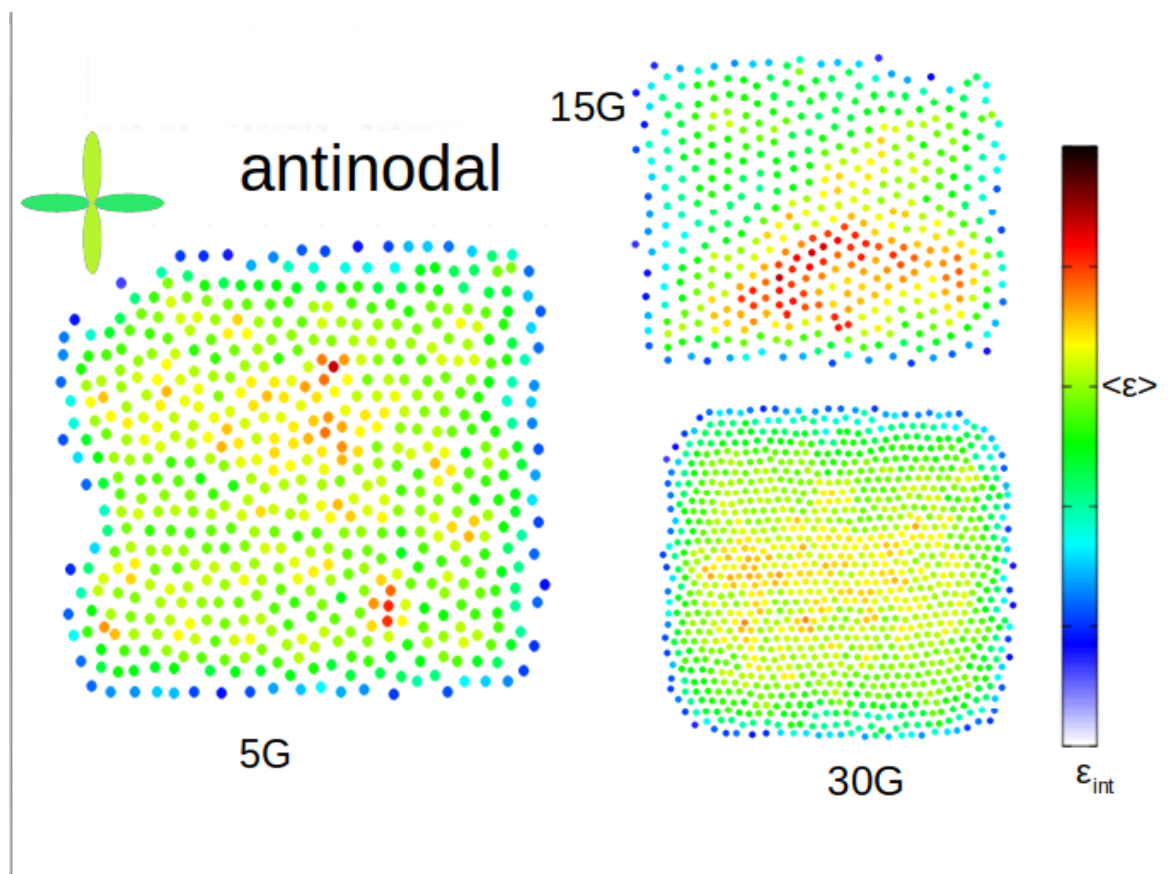


Figura 4.4: Energías de interacción por unidad de línea por vórtice de las muestras antinodales decoradas de la imagen 4.2. Los mapas de energía se encuentran normalizados respecto de su valor medio de energía de interacción.

co. Dentro de la resolución experimental no se observa una diferencia en los coeficientes de confinamiento entre las muestras nodales y antinodales. Es decir, no se observa una dependencia de la energía de confinamiento con la orientación del parámetro de orden superconductor.

A partir de las triangulaciones de las Figs. 4.2 y 4.3 se calculó la densidad de defectos de las muestras decoradas. En la Fig. 4.9 se compara la densidad de defectos en función del campo aplicado para estas muestras y para muestras macroscópicas. Se ve que la densidad de defectos es mayor para muestras más pequeñas, y que este desorden no es apreciablemente dependiente de la orientación del parámetro de orden superconductor. Sin embargo, como se mencionó, se puede observar que las muestras antinodales tienen un plano compacto orientado en la dirección de alguno de los bordes de la muestra. Esta observación se hace aún más evidente en las transformadas de Fourier, que poseen máximos en alguna de esas dos direcciones. Por otro lado, en las muestras nodales no se observan estos claros alineamientos. Más aún, se pueden observar planos orientados en ángulos que no son paralelos a ninguno de los lados de las muestras. Al observar las transformadas de Fourier podemos ver que no existen máximos en las direcciones de los lados de la muestra. En la figura 4.3 se muestran las transformadas de Fourier

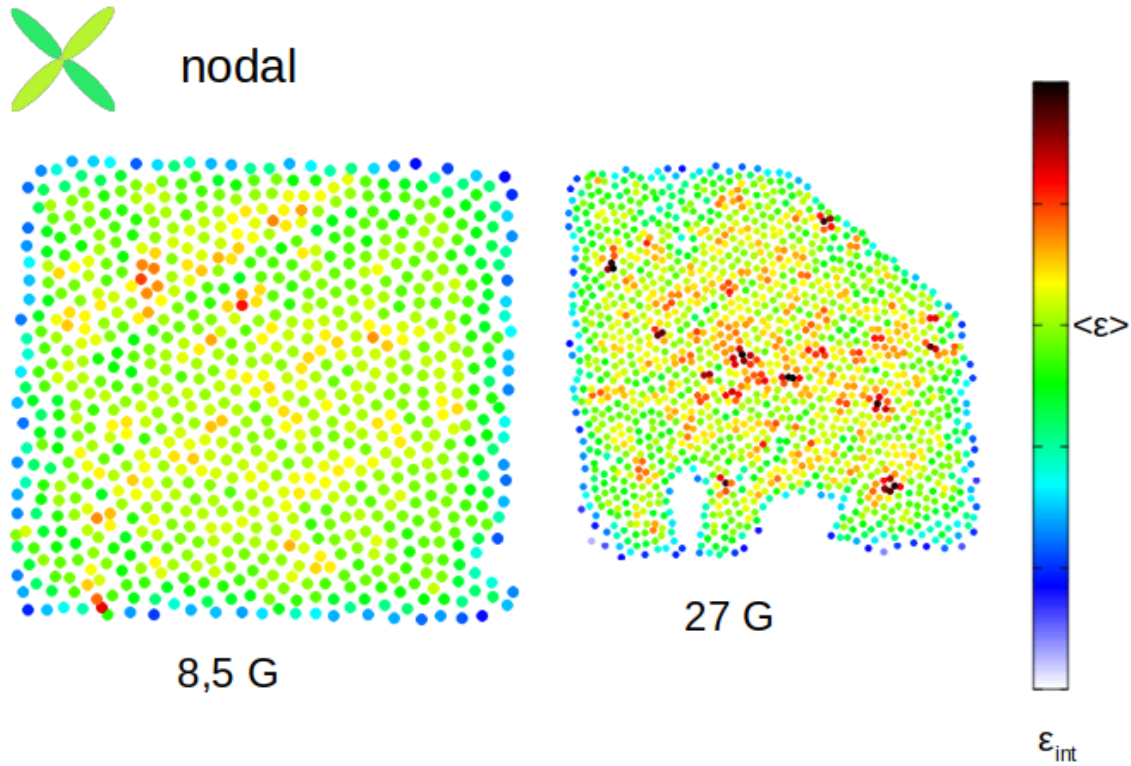


Figura 4.5: Energías de interacción por unidad de línea por vórtice de las muestras nodales decoradas de la imagen 4.3. Los mapas de energía se encuentran normalizados respecto de su valor medio de energía de interacción.

de los cuboides nodales en donde se marcan las direcciones paralelas a los lados del cuboide y a 45 grados. El desorden es alto y por lo tanto los máximos se encuentran dispersos. En la transformada correspondiente al cuboide con $B=29,2\text{G}$ es más evidente que ninguna de las direcciones dibujadas corresponde sistemáticamente a la de algún par de máximos.

Se ha reportado que la red de vórtices nucleada en muestras macroscópicas de Bi-2212 tiende a orientarse a lo largo de los ejes a ó b . Esto se debe a que en muestras macroscópicas suelen encontrarse defectos planares a lo largo de alguno de estos ejes. Esto genera que la materia de vórtices se nuclee en estos defectos y crezca con una orientación preferencial. En muestras microscópicas se observa que la red de vórtices se orienta repitiendo el patrón de la superficie, produciéndose defectos cuando esta superficie no tiene la simetría de la red de vórtices. En una distancia conocida como *healing length* se recupera el orden y la simetría de la red de vórtices. Se puede observar que para las muestras antinodales la red de vórtices se orienta con un plano compacto paralelo a los bordes de la muestra. Por otro lado, las muestras nodales no exhiben este comportamiento sino que la red de vórtices se orienta en un ángulo no nulo respecto del borde de la muestra.

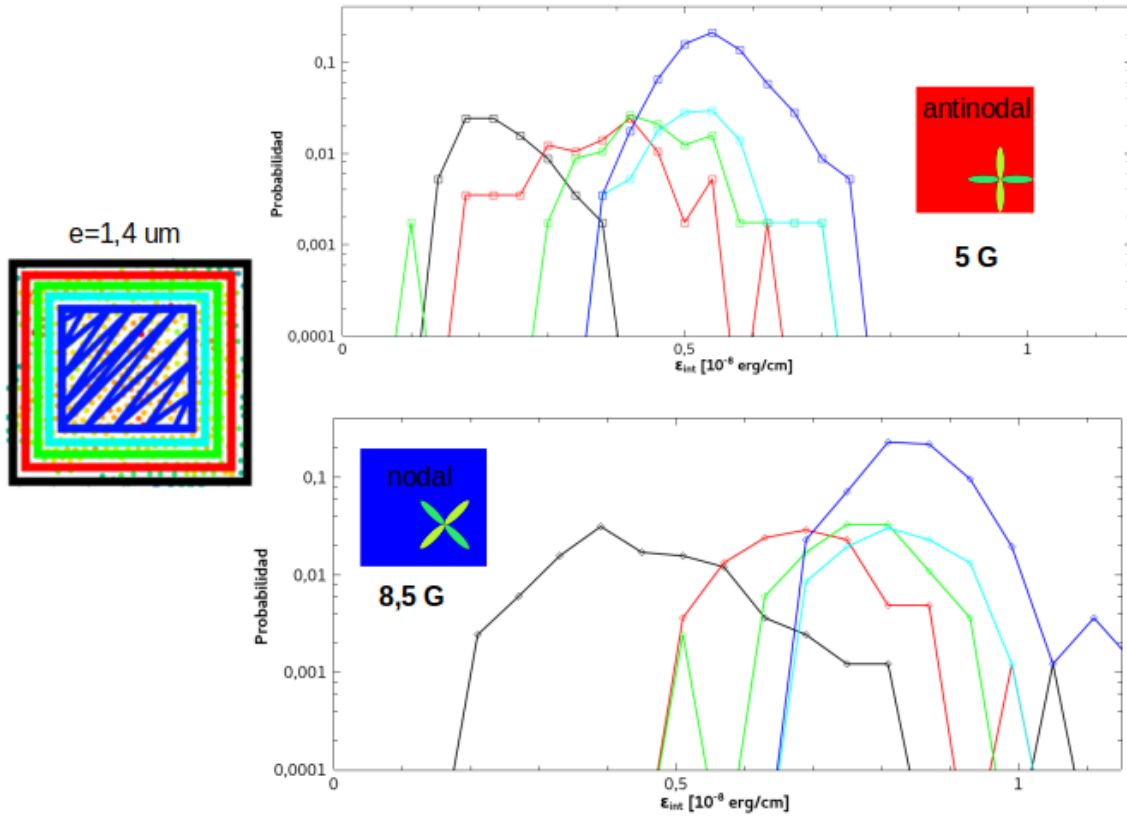


Figura 4.6: Histograma de energía de interacción de cuboides antinodales y nodales separado por su distancia al borde.

4.2. Superconductividad en secciones delgadas

La figura 4.10 corresponde a una imagen tomada con SEM de una muestra que durante el proceso de microfabricación sufrió una fractura, dando lugar a una región notablemente más delgada (puente), sostenida por otras dos regiones de mayor espesor (base del puente). En la figura 4.11 se muestra un esquema simplificado de la muestra. En las regiones donde el espesor es mayor, la energía para nuclear vórtices aumenta y por lo tanto la densidad de vórtices es menor. Por otro lado, en la región donde el espesor es menor, la región donde se debe suprimir la superconductividad es menor y por lo tanto la nucleación de vórtices es más favorable y la densidad de vórtices aumenta. La energía de interacción por unidad de longitud es de la forma

$$\epsilon_i = \left(\frac{\Phi_o}{4\pi\lambda}\right)^2 \sum_{i,j} K_o\left(\frac{r_{ij}}{\lambda}\right), \quad (4.3)$$

donde K_o es la función de Bessel modificada de segunda especie de orden cero y r_{ij} es la separación entre el i -ésimo y j -ésimo vórtices.[10] Al ser una muestra microscópica en la cual una imagen de SEM muestra la totalidad de los vórtices es posible calcular el valor de la energía de interacción de cada vórtice sin necesidad de utilizar un *cut-*

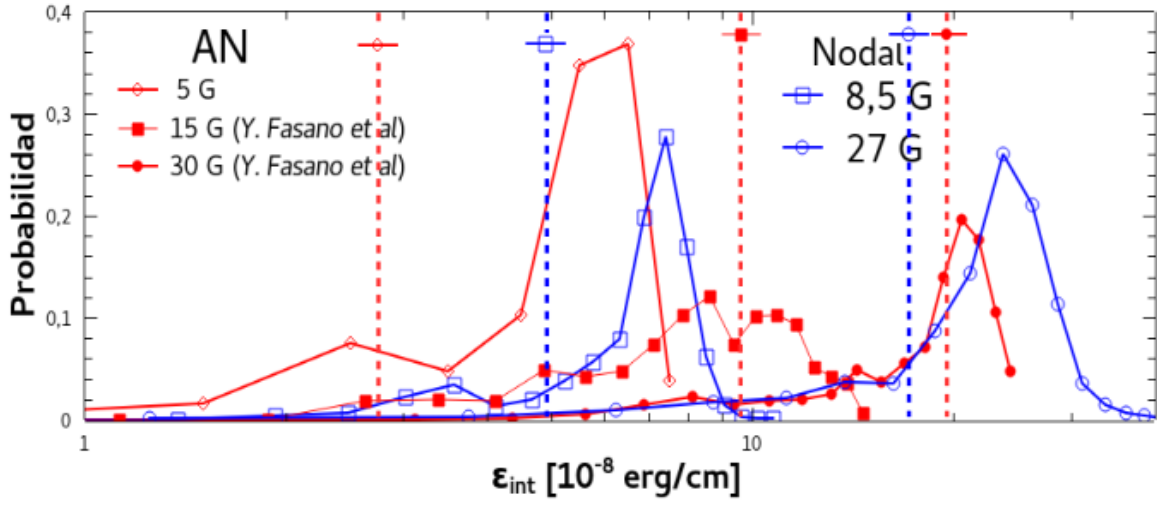


Figura 4.7: Histograma de energías de interacción por vórtice. Las líneas de trazo corresponden al valor medio de la energía de interacción correspondiente a muestras macroscópicas para el respectivo campo aplicado.

off. Esta energía corresponde a la energía de interacción entre vórtices por unidad de línea. Es de esperar que cuanto mayor sea la longitud del vórtice mayor será su energía. Este aumento es en principio lineal con la longitud. Si consideramos que la energía por vórtice es constante a lo largo de toda la muestra podemos hacer un cálculo aproximado del espesor de la capa delgada. Si tenemos que la energía total de interacción por vórtice es

$$E_{int} = \langle \epsilon_{int} \rangle L, \quad (4.4)$$

donde $\langle \epsilon_{int} \rangle$ es la energía media de interacción por vórtice por unidad de longitud, y consideramos que

$$E_{int}^{puente} = E_{int}^{base}. \quad (4.5)$$

Entonces podemos deducir que el espesor del puente es

$$L^{puente} = L^{base} \frac{\langle \epsilon_{int}^{base} \rangle}{\langle \epsilon_{int}^{puente} \rangle}. \quad (4.6)$$

De la figura 4.12 podemos conocer los valores de $\langle \epsilon_{int} \rangle$ en ambas regiones. Como se mencionó en la sección 2.1 caracterizar el espesor de una muestra es un desafío importante. Tomaremos como referencia el valor medio de espesores de las muestras obtenidas ($2\mu m$ de espesor). Esto da un valor para el espesor de la capa delgada $L^{puente} = (1200 \pm 400) nm$.

Es un detalle de relevante importancia destacar que aún en muestras de aproximadamente $1\mu m$ de espesor la superconductividad no ha sido destruida luego de los

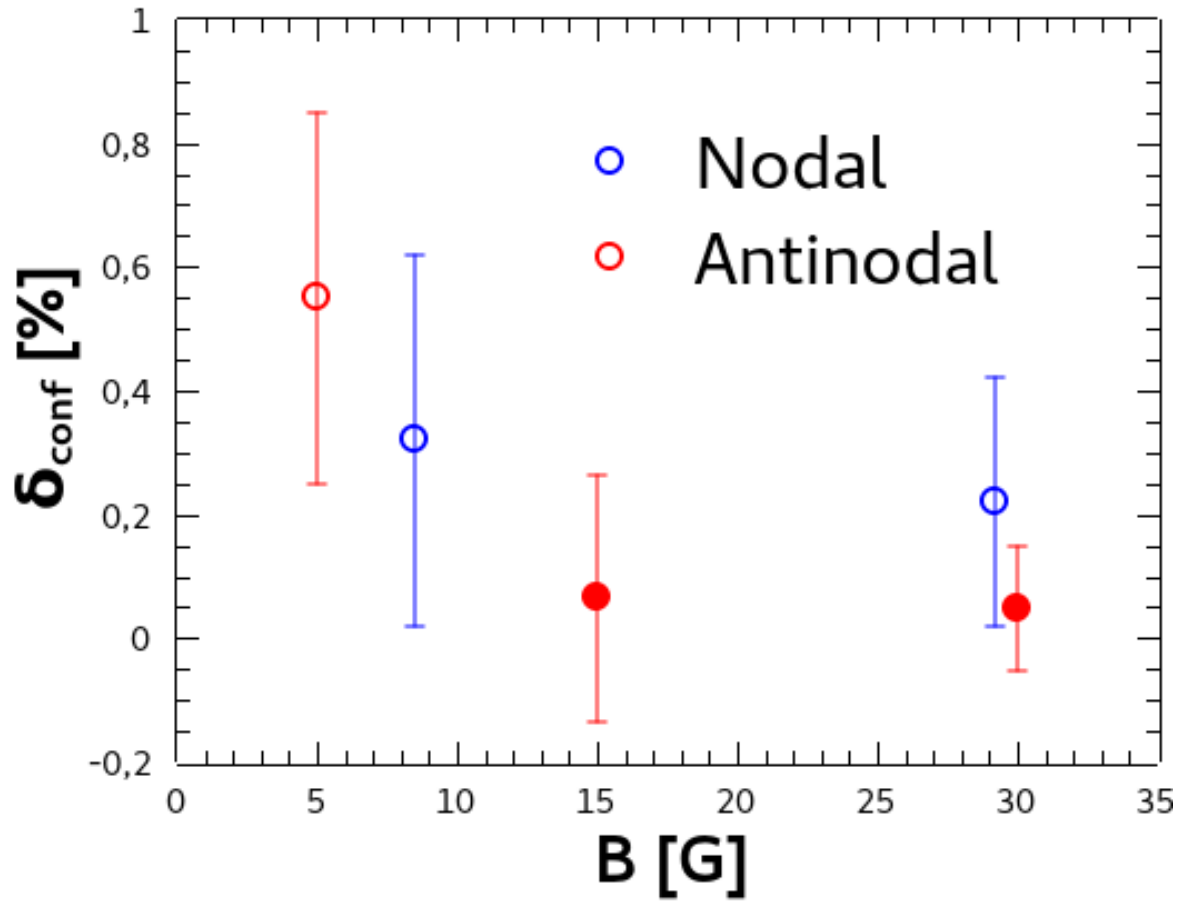


Figura 4.8: Coeficiente de confinamiento de las muestras decoradas (Figs. 4.2 y 4.3). Los círculos llenos corresponden a muestras decoradas anteriormente[5] y los círculos vacíos a las muestras decoradas en esta tesis.

procesos de microfabricación. Esto implica que siguiendo un protocolo distinto al utilizado, orientado a la producción de muestras de espesores menor a $1 \mu\text{m}$, pueden fabricarse muestras aún más delgadas sin perder las propiedades superconductoras.

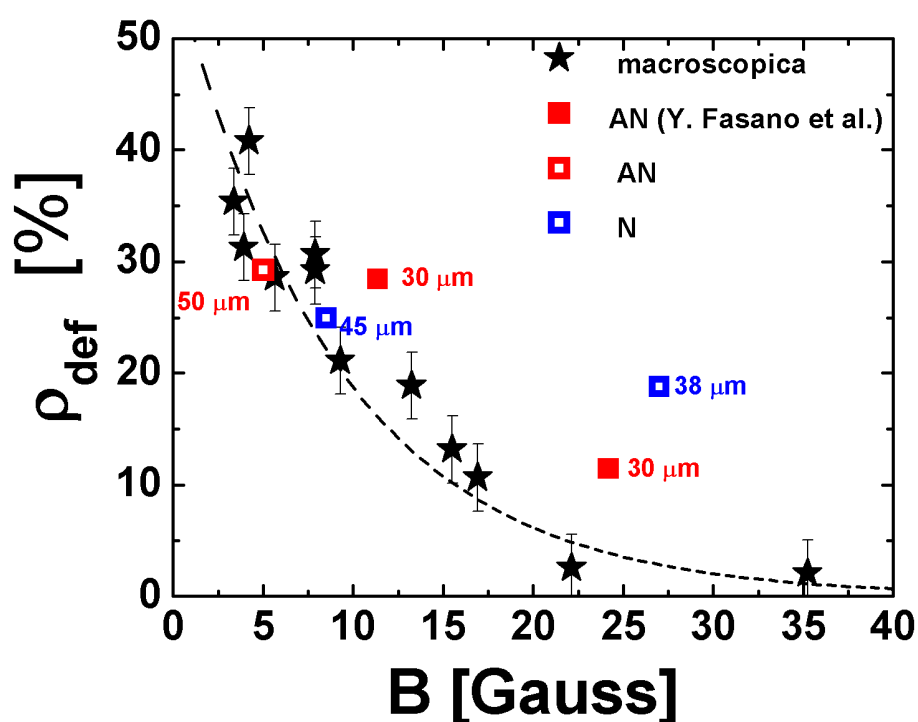


Figura 4.9: Densidad de defectos en función de la inducción magnética. En negro se muestran valores correspondientes a muestras macroscópicas de Bi-2212. Los cuadrados rojos llenos corresponden a muestras antinodales decoradas anteriormente en el grupo.[5] Los cuadrados rojos abiertos corresponden a muestras antinodales decoradas en este trabajo. Los cuadrados azules abiertos corresponden a muestras nodales decoradas en este trabajo

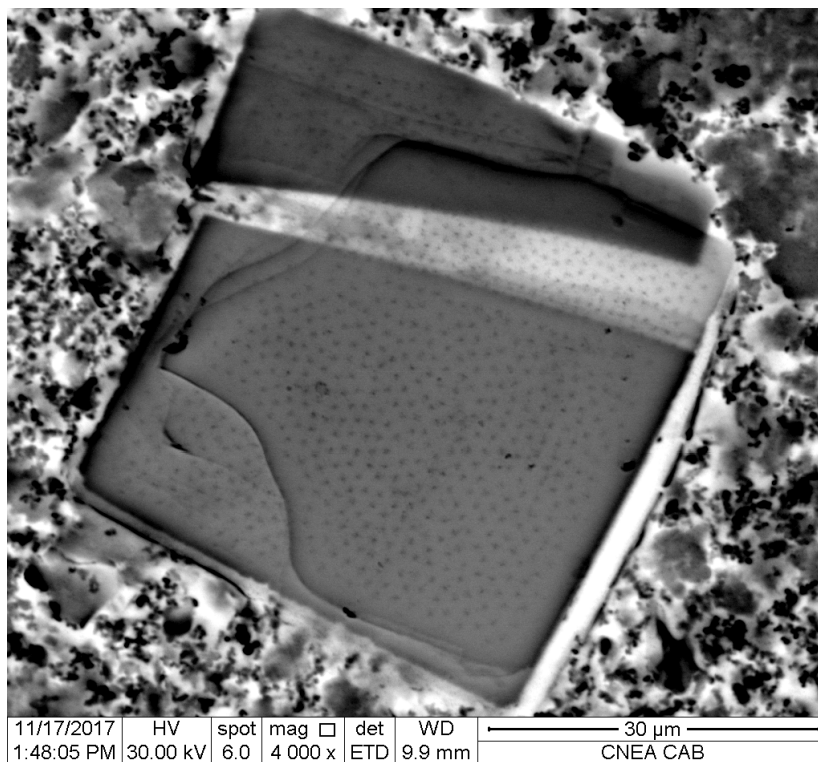


Figura 4.10: Imágen tomada con SEM de una muestra decorada en este trabajo. Se observa que la muestra se fracturó. Las regiones más claras de la muestra corresponden a una zona más delgada.

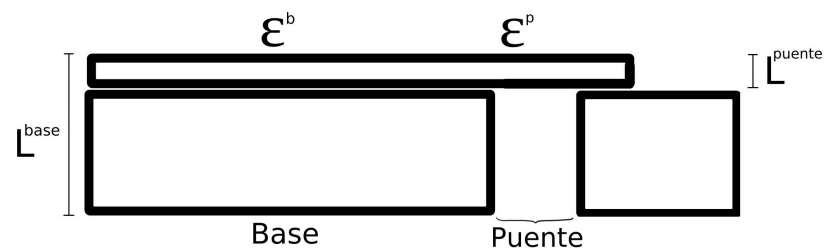


Figura 4.11: Esquema simplificado de la muestra de la figura 4.10.

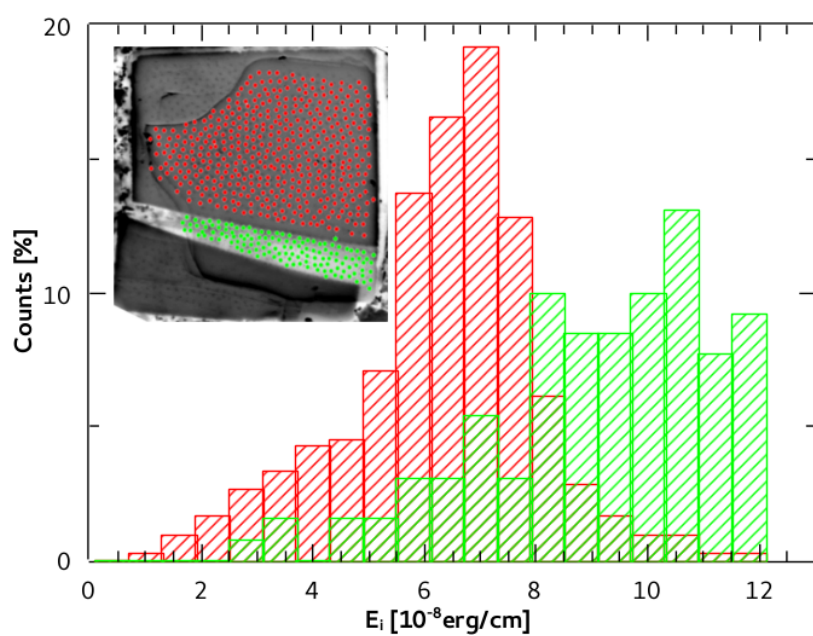


Figura 4.12: Histograma de energías de interacción por vórtice separado por regiones. En el insert se colorean las redes de vórtices de la muestra decorada por región.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se aplicaron técnicas de microfabricación a muestras macroscópicas de Bi-2212 obteniéndose discos de aproximadamente $2\ \mu m$ de espesor y diámetros entre 10 y $50\ \mu m$. Luego de haberse ensayado distintas estrategias de microfabricación se determinaron las condiciones óptimas para la producción de discos superconductores de entre 10 y $50\ \mu m$ de diámetro y espesores menores a $2\ \mu m$. Además se comprobó que los procesos de microfabricación aplicado no destruyen la superconductividad. Se observó además que la técnica de microfabricación aplicada tiene el potencial de producir muestras superconductoras aún más delgadas que $1\ \mu m$. Sin embargo, si se desean fabricar muestras de espesores menores a $2\ \mu m$ para hacer un estudio más exhaustivo de los fenómenos mencionados en este trabajo y relacionarlos con los respectivos espesores es necesario perfeccionar la estrategia utilizada. Además, debe elaborarse una técnica que permita caracterizar las muestras microfabricadas que minimice el riesgo de degradación o pérdida de la muestra. Una primera propuesta de esto último se ha llevado a cabo en este trabajo observando las muestras microfabricadas en un SEM en su modo de bajo vacío, pegando las muestras con resinas no conductoras fácilmente removibles.

Se estudiaron las propiedades magnéticas de un disco de Bi-2212 de $12\ \mu m$ de diámetro y $2\ \mu m$ de espesor fabricado durante este trabajo. Para ello se utilizó la técnica de magnetometría Hall local ac. Se logró observar la transición de fusión de la materia de vórtices en este disco micrométrico y estudiar el diagrama de fases. Se observa un pico paramagnético, el cual se asocia a la transición de fase de primer orden, hasta campos de 170 G. Esto representa una diferencia respecto a mediciones realizadas en otras muestras micrométricas donde la línea de transición de primer orden no se detecta para campos mayores a 100 G. En este trabajo se mejoró el sistema de detección para aumentar la relación señal ruido. Esto ha permitido realizar mediciones de las propiedades magnéticas de los nanocristales de vórtices con mayor precisión y fiabilidad. Este sistema de detección consiste en una sonda de Hall de detección con termómetro

y gaussímetro *on chip*. La ventaja de tener estos tres elementos en el mismo dispositivo no sólo ha permitido reducir errores sistemáticos sino además ruidos electrónicos. Esto es sumamente relevante si se desea continuar estudiando sistemas aún más pequeños que los que se trabajaron durante esta tesis. Como se mencionó, el sistema de detección utilizado ha permitido observar la transición de primer orden de los nanocristales de vórtices. La diferencia en la temperatura de fusión observada en las muestras medidas en este trabajo respecto a muestras macroscópicas medidas anteriormente no es suficiente para suponer un efecto de *melting point depression*. En cambio, se podría asociar a una diferencia en el dopaje de oxígeno.[27][28] El salto de entropía asociado a la transición de fusión sigue la tendencia observada en otros sistemas de nanocristales de vórtices. Se observa que el salto es menor que el observado para muestras macroscópicas. Además presenta un crecimiento abrupto para temperaturas cercanas a T_c como se ha observado en otras muestras. Esta reducción en el salto de entropía e asocia a que el estado de vidrio de Bragg se presenta más desordenado en sistema confinados micrometricos respecto en sistemas macroscópicos.

Para complementar el estudio del desorden en muestras microscópicas se estudiaron las propiedades estructurales de muestras micrométricas de Bi-2212 con simetría cuadrada utilizando la técnica de decoración magnética. En estos discos microscópicos se observó que tanto la densidad de defectos, como la energía de confinamiento aumentan al reducir el tamaño del sistema dando lugar a estructuras de vórtices con mayor desorden. Estas muestras se fabricaron previamente en el grupo y corresponden a dos tipos de cuboides: nodales y antinodales [ver sección 4]. No se observaron, dentro de la resolución experimental, diferencias en las energías de confinamiento asociadas a las distintas orientaciones del parámetro de orden superconductor. De la misma manera no se observaron evidencias de que la densidad de defectos varíe con la orientación del *gap*. Sin embargo se observó que la orientación del parámetro de orden superconductor respecto del borde de la muestra tiene un efecto sobre la orientación de la red de vórtices. Mientras que las muestras antinodales presentan la red de vórtices orientada con un plano compacto paralelo a un borde de la muestra, las muestras antinodales no presentan este tipo de ordenamiento.

Bibliografía

- [1] Yang, C. C., Li, S. Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals. *Physical Review B*, **75** (16), 165413, 2007. [viii](#), [viii](#), [9](#), [10](#)
- [2] Goldstein, A., Echer, C., Alivisatos, A. Melting in semiconductor nanocrystals. *Science*, **256** (5062), 1425–1427, 1992. [viii](#), [viii](#), [9](#), [10](#)
- [3] Konczykowski, M., Van Der Beek, C. J., Koshelev, A., Mosser, V., Dodgson, M., Kes, P. Composite to tilted vortex lattice transition in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ in oblique fields. *Physical review letters*, **97** (23), 237005, 2006. [ix](#), [22](#), [23](#), [29](#), [33](#), [35](#)
- [4] Dolz, M. I., Fasano, Y., Bolecek, N. C., Pastoriza, H., Mosser, V., Li, M., *et al.* Size-induced depression of first-order transition lines and entropy jump in extremely layered nanocrystalline vortex matter. *Physical review letters*, **115** (13), 137003, 2015. [x](#), [x](#), [31](#), [32](#), [33](#)
- [5] Cejas Bolecek, N. R. Propiedades estructurales y magnéticas de la materia de vórtices mesoscópica. Tesis Doctoral, PhD thesis, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2015. [x](#), [xi](#), [14](#), [45](#), [46](#)
- [6] Abrikosov, A. The magnetic properties of superconducting alloys. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2** (3), 199–208, 1957. [4](#)
- [7] Mardion, G. B., Goodman, B., Lacaze, A. Observation du comportement magnetique quasi reversible d'un supraconducteur de la deuxieme espece. *Physics Letters*, **2** (7), 321–323, 1962. [4](#)
- [8] Kinsel, T., Lynton, E., Serin, B. Magnetic properties of a superconductor of the second kind. *Phys. Letters*, **3**, 30, 1962. [4](#)
- [9] Bean, C., Livingston, J. Surface barrier in type-ii superconductors. *Physical Review Letters*, **12** (1), 14, 1964. [5](#)
- [10] Tinkham, M. Introduction to superconductivity. Courier Corporation, 2004. [6](#), [43](#)

- [11] Colson, S., Konczykowski, M., Gaifullin, M. B., Matsuda, Y., Gierłowski, P., Li, M., *et al.* Vortex fluctuations in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ crystals. *Physical review letters*, **90** (13), 137002, 2003. [10](#)
- [12] Lee, K. R., Kim, K., Park, H.-D., Kim, Y. K., Choi, S.-W., Choi, W.-B. Fabrication of capacitive absolute pressure sensor using Si-Au eutectic bonding in SOI wafer. *En: Journal of Physics: Conference Series*, tomo 34, pág. 393. IOP Publishing, 2006. [13](#)
- [13] Crudden, C. M., Horton, J. H., Ebralidze, I. I., Zenkina, O. V., McLean, A. B., Drevniok, B., *et al.* Ultra stable self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbenes on gold. *Nature chemistry*, **6** (5), 409, 2014. [13](#)
- [14] Kaul, E., Nieva, G. Oxygen doping effects on the magnetization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystalline system in the mixed state. *Physica C: Superconductivity*, **341**, 1343–1344, 2000. [14](#)
- [15] Correa, V., Kaul, E., Nieva, G. Overdoping effects in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: From electromagnetic to Josephson interlayer coupling. *Physical Review B*, **63** (17), 172505, 2001. [14](#)
- [16] Materials, A. E. Az 9260 photoresist:data package at 12 um ft and 24 um ft. pág. 4. 2007. [15](#)
- [17] Kończykowski, M., Van Der Beek, C. J., Tanatar, M., Mosser, V., Song, Y. J., Kwon, Y. S., *et al.* Anisotropy of the coherence length from critical currents in the stoichiometric superconductor LiFeAs . *Physical Review B*, **84** (18), 180514, 2011. [22](#)
- [18] Gilchrist, J., Konczykowski, M. Superconductor screen viewed as one or two inductive loops. *Physica C: Superconductivity*, **212** (1-2), 43–60, 1993. [22](#)
- [19] Huebener, R. P. Magnetic flux structures in superconductors: extended reprint of a classic text, tomo 6. Springer Science & Business Media, 2013. [23](#)
- [20] Bontemps, N., Bruynseraede, Y., Deutscher, G., Kapitulnik, A. The vortex state. Springer, 1994. [23](#)
- [21] Gong, W., Li, H., Zhao, Z., Chen, J. Ultrafine particles of Fe, Co, and Ni ferromagnetic metals. *Journal of Applied Physics*, **69** (8), 5119–5121, 1991. [25](#)
- [22] Milleron, P., Fournet, G., Franzinetti, M. Structure of a vortex normal to the surface of a superconductor in an arbitrary magnetic field. *Journal of Low Temperature Physics*, **4** (5), 545–550, 1971. [25](#)

- [23] Kittel, C. Physical theory of ferromagnetic domains. *Reviews of modern Physics*, **21** (4), 541, 1949. [25](#)
- [24] Fasano, Y. Observación microscópica de transformaciones estructurales en la materia de vórtices. Tesis Doctoral, PhD thesis, Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, 2003. [26](#)
- [25] Dolz, M. I., Fasano, Y., Pastoriza, H., Mosser, V., Li, M., Konczykowski, M. Latent heat and nonlinear vortex liquid in the vicinity of the first-order phase transition in layered high- T_C superconductors. *Physical Review B*, **90** (14), 144507, 2014. [27](#)
- [26] Morozov, N., Zeldov, E., Majer, D., Konczykowski, M. Paramagnetic ac susceptibility at the first-order vortex-lattice phase transition. *Physical Review B*, **54** (6), R3784, 1996. [27](#), [32](#), [33](#), [34](#)
- [27] He, Y., Nunner, T., Hirschfeld, P., Cheng, H.-P. Local electronic structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ near oxygen dopants: A window on the high- T_c pairing mechanism. *Physical review letters*, **96** (19), 197002, 2006. [35](#), [50](#)
- [28] Piriou, A., Fasano, Y., Giannini, E., Fischer, Ø. Effect of oxygen-doping on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ vortex matter: crossover from electromagnetic to Josephson interlayer coupling. *Physical Review B*, **77** (18), 184508, 2008. [35](#), [50](#)
- [29] Tsuei, C., Kirtley, J. R., Chi, C., Yu-Jahnes, L. S., Gupta, A., Shaw, T., *et al.* Pairing symmetry and flux quantization in a tricrystal superconducting ring of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review Letters*, **73** (4), 593, 1994. [38](#)
- [30] Wollman, D., Van Harlingen, D., Lee, W., Ginsberg, D., Leggett, A. Experimental determination of the superconducting pairing state in YBCO from the phase coherence of YBCO-Pb dc SQUIDS. *Physical Review Letters*, **71** (13), 2134, 1993. [38](#)
- [31] Martindale, J., Barrett, S., O'Hara, K., Slichter, C., Lee, W., Ginsberg, D. Magnetic-field dependence of planar copper and oxygen spin-lattice relaxation rates in the superconducting state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, **47** (14), 9155, 1993. [38](#)
- [32] Fogelström, M., Rainer, D., Sauls, J. Tunneling into current-carrying surface states of high- T_c superconductors. *Physical review letters*, **79** (2), 281, 1997. [38](#)
- [33] Iniotakis, C., Dahm, T., Schopohl, N. Effect of surface Andreev bound states on the Bean-Livingston barrier in d-wave superconductors. *Physical review letters*, **100** (3), 037002, 2008. [38](#)

Agradecimientos

Son tantas las personas a las que debería agradecer y en tan distintas maneras que no sería posible escribirlo en el tiempo que me queda antes de presentar esta tesis. Les agradezco a todos y espero poder de alguna forma devolver todo lo que me han dado para llegar hasta acá.

